

Zur Geochemie des Urans
in metamorphen und anatektischen
Gesteinen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Georg Moore-Lewy
aus Wechterswinkel

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533915_0013

**Zur Geochemie des Urans
in metamorphen und anatektischen
Gesteinen**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Georg Moore-Lewy
aus Wechterswinkel**

1967

Zur Geschichte des Urins
in metamorphen und schieferigen
Gesteinen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin



1. Referent: Prof. Dr. K. R. Mehnert

2. Referent: Prof. Dr. M. Richter

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1967

Tag der Promotion:

22. Nov. 1967

INHALTSVERZEICHNIS

=====

1. <u>Einführung und Problemstellung</u>	3
2. <u>Analytische Bestimmungsmethoden für Uran</u>	
2.1. Gravimetrische und volumetrische Verfahren	8
2.2. Kolorimetrische Verfahren	11
2.3. Polarographische Verfahren	16
2.4. Emissionsspektrographische Verfahren	18
2.5. Röntgenfluoreszenzanalytische Verfahren	18
2.6. Radiometrische Verfahren	20
2.7. Fluorimetrische Verfahren	22
2.8. Zusammenfassung und Übersicht über die analytischen Verfahren	24
3. <u>Die fluorimetrische Methode der Uranbestimmung</u>	27
3.1. Aufschluß	28
3.2. Isolierung des Urans	30
3.3. Herstellung der Schmelze	39
3.4. Messung der Fluoreszenz	47
3.5. Löscheffekte	49
3.6. Eichung	52
3.7. Reproduzierbarkeit	58
4. <u>Geochemie des Urans</u>	
4.1. Uran in der magmatischen Abfolge	63
4.1.1. Verteilung des Urans in Plutonen	80
4.1.2. Verteilung des Urans in Mineralien	83
4.2. Uran in der metamorphen Abfolge	94
5. <u>Verhalten des Urans anhand ausgesuchter Beispiele</u>	
5.1. Vorkommen in Gneisen und anatektischen Mobilisaten des Schwarzwalds	105
5.2. Vorkommen in Gneisen und anatektischen Mobilisaten der Svekofenniden	111

5.3. Vorkommen in hornblendeführenden Gneisen des Schwarzwalds und ihren dioritischen Mobilisaten	113
5.4. Vorkommen in Kalifeldspat-Blastiten nach Devongrauwacken und Schieferen des südlichen Schwarzwalds	117
5.5. Vorkommen in svekofennidischen Graniten und ihren Differentiations- produkten	119
5.6. Vorkommen in Fichtelgebirgsgraniten und ihren Differentiationsprodukten	121
6. <u>Zusammenfassung</u>	123
6.1. Summary	126
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	129
8. <u>Tabellenanhang</u>	166
9. <u>Ortsverzeichnis</u>	191
10. <u>Autorenverzeichnis</u>	193
11. <u>Lebenslauf</u>	197

1. Einführung

Das Element Uran wurde 1789 von Klaproth in der Pechblende der Grube "Georg Wagsfort" bei Johanngeorgenstadt im Erzgebirge entdeckt. Jedoch gelang erst Peligot 1841 die Darstellung des Metalls durch Reduktion des Tetrachlorids mit Kalium. Die intensiv gefärbten Uranate fanden als Färb- und Beizmittel in der Textilindustrie, für die Herstellung farbiger Glasuren in der keramischen Industrie und für Tönungen in der Photographie eine gewisse, wenn auch nur beschränkte Anwendung.

Erst mit der Entdeckung der Radioaktivität durch Becquerel (1896) erkannte man diejenige Eigenschaft, die das Uran aus der Vielzahl der bis dahin bekannten Elemente hervorhebt. Zwei Jahre später gelang es dem Ehepaar Curie, aus Pechblende ein neues Element zu isolieren, das sie Radium, das "Strahlende" nannten. Da dieses Element in der Folgezeit bei der Heilung von Geschwulstkrankheiten in der Medizin große Dienste leistete, begann eine intensive Suche nach weiteren Uranvorkommen, um aus ihnen größere Mengen des wertvollen Radiums, nach Möglichkeit zu wesentlich verbilligtem Preis, zu gewinnen. 1908 wurden so die Carnotitlagerstätten von Colorado und Utah gefunden und zur Radiumgewinnung ausgebeutet. 1913 entdeckte man die große Uranlagerstätte von Shinkolobwe im Kongo bei der Prospektion auf Kupfer und verwendete vorübergehend das als Nebenprodukt anfallende, vom Radium getrennte Uran als Katalysatormasse für die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch. Nach dem Auffinden der Uranlagerstätten am Großen Bärensee im Jahre 1931 bei der Prospektion auf Gold und Kupfer wurde nach weiteren industriellen Anwendungsgebieten für Uran gesucht, jedoch fanden außer in Sonderzweigen der Stahl- und Elektro-Industrie keine nennenswerten Mengen Uran praktische Verwendung.

Mit der Entdeckung der Kernspaltung und ihrer Anwendung zur Energieerzeugung fand sich ein Gebiet, das sich in den letzten Jahrzehnten stürmisch entwickelte und zu einer intensiven

Suche nach neuen Uranlagerstätten Anlaß gab. Bei der Prospektion wurden geländefähige Zählrohre benutzt, um die beim radioaktiven Zerfall emittierten Partikel registrieren und optisch oder akustisch anzeigen zu können. Mit Hilfe dieser Geräte setzte eine Welle von Untersuchungen ein, an der namentlich in den Vereinigten Staaten auch breite Bevölkerungskreise teilnahmen. Diese Methode genügte zwar, um das Vorkommen von Uran qualitativ nachzuweisen, reichte jedoch nicht aus, um genaue quantitative Aussagen über die Urangelhalte zu geben.

Die immer verfeinerte geochemische Prospektion forderte vielmehr Analysenverfahren, die der meist sehr geringen Konzentration des Urans im Muttergestein Rechnung tragen. Die klassischen gravimetrischen und volumetrischen analytischen Methoden reichten nicht mehr aus, um die zur Verfügung stehenden geringen Urangelhalte mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen. Ausschlaggebend vom analytisch-chemischen Standpunkt ist die absolute Menge der zu bestimmenden Komponente. Ganz allgemein lassen sich alle Materialien in Bezug auf die gesuchte Komponente - in diesem Fall Uran - in drei Gruppen teilen:

1. Substanzen, in denen Uran den Hauptbestandteil darstellt, z.B. Pechblende oder Uranerzkonzentrate, Meilerprodukte und Kernbrennstoffe. Die analytische Bestimmung von Uran kann bei genügend großer Ausgangsmenge in diesen Fällen gravimetrisch erfolgen.
2. Substanzen, in denen nur geringe Mengen von Uran vorhanden sind, deren Aufbereitung und Anreicherung jedoch noch von wirtschaftlichem Interesse sind. Hierher gehören als Muttergestein vor allem Pegmatite, bzw. Sandsteine und Konglomerate, die lagerstättenbildend etwa 0,01 bis 0,1 % Uran im Haufwerk enthalten. Die untere Grenze der Bauwürdigkeit für Uran allein wird als 0,1 % U_3O_8 angegeben. Die Katanga-Kupfererze enthalten z.B. zwischen 0,005 und 0,01 % Uran, das als Nebenprodukt anfällt. Als Analysenmethode empfehlen

sich hier Verfahren, die empfindlicher sind, als die gravimetrischen und volumetrischen Verfahren, z.B. kolorimetrische oder polarographische Analysemethoden.

3. Substanzen, in denen Uran nur als Spurenanteil vorliegt (weniger als 0,1 %), und die daher z.Z. nicht von technischem Interesse sind aber Aussagen über die Geochemie des Urans, seiner Wanderungs- und Anreicherungsprozesse vermitteln. Zu dieser dritten Gruppe gehören alle Gesteine, die nicht mehr ohne weiteres als Speichergesteine für Uranminerale angesprochen werden können.

Nach dem von NODDACK formulierten geochemischen Prinzip der "Allgegenwartskonzentration der Elemente" ist es lediglich eine Frage der Analysetechnik, wie weit beliebig kleine Elementkonzentrationen in natürlichen Gesteinen nachgewiesen werden können. Nach diesem Prinzip ist es durchaus sinnvoll, auch solche Gesteine zu untersuchen, in denen keine geochemische Konzentration des Urans erfolgt ist. Selbst sehr kleine Gehalte können unter Umständen Hinweise auf das geochemische Verhalten des Urans geben. Sie sind eventuell sehr wichtig für die allgemeine Beurteilung und Formulierung lagerstättenbildender Prozesse.

Nach CLARKE und WASHINGTON (1924) beträgt der mittlere Urangehalt in den oberen 16 km der zugänglichen Erdkruste etwa 4 ppm⁺. Die Aufschlüsselung dieses Mittelwertes auf die einzelnen Gesteinstypen ergibt folgende Werte, die in späteren Kapiteln (4, S. 63, 80, 94) näher besprochen werden.

Hier seien sie vorerst als Tabelle gegeben:

Tab. 1.

Granitoide	2,5 - 9 ppm	Sandsteine	0,6 - 2,2 ppm
Metamorphite	1 - 7 ppm	Kalksteine	0,1 - 1,3 ppm
Basalte	0,5 - 2 ppm	Ultrabasite	- 0,05 ppm

⁺ 1000 ppb = 1 ppm = 1 g pro Tonne = 1 µg pro Gramm =
1 · 10⁻⁴ %

Während die Geochemie des Urans in der magmatischen und sedimentären Abfolge bereits relativ gut bekannt ist, da die Mehrzahl der bekannten Lagerstätten diesen Gruppen angehören, ist das geochemische Verhalten des Urans in der metamorphen und anatektischen Abfolge noch so gut wie unbekannt (s.S. 94, 105). Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Arbeit einen Beitrag zu leisten, diese Lücke zu schließen.

Wie aus den oben wiedergegebenen Durchschnittswerten hervorgeht, steigen die Gehalte im allgemeinen nicht über 10 ppm. Darum mußte nach einer analytischen Methode gesucht werden, die die Bestimmung von Gehalten zwischen 10 und 1 ppm mit hinreichender Genauigkeit erlaubte. Zur überschlägigen Berechnung der vorhandenen absoluten Uramengen ist zu beachten, daß ein Gehalt von 10 ppm bei einem üblichen Ansatz von 0,5 g Analysen-(Gesteins-)substanz nur 5 µg Uran ausmacht.

Erschwerend wirkt sich ferner die natürliche Heterogenität des anfallenden Probenmaterials aus. Zu den metamorphen und anatektischen Gesteinen, deren Urangehalte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollen, gehören vor allem Gesteine, die ein sehr heterogenes Gefüge haben und denen durch hohen einseitigen Druck häufig eine lagenförmige Textur aufgeprägt worden ist. Hinzu kommen bei migmatischen Gefügen Segregationen und Injektionen von mobilem Gesteinsmaterial im cm- bis dm-Bereich (MEHNERT, 1953-63). Daraus ergibt sich, daß häufig nur relativ geringe Probenmengen anfallen, und eine chemische Anreicherung des Urans somit unmöglich ist.

Im folgenden sollen die wichtigsten analytischen Verfahren zur Bestimmung von Uran kurz diskutiert werden, und zwar hinsichtlich der Frage, wie weit sie geeignet sind, derartig geringe Urangehalte in Reihenanalysen zu erfassen. Folgende Methoden können im Prinzip benutzt werden:

1. Gravimetrische und volumetrische Verfahren
2. Kolorimetrische Verfahren
3. Polarographische Verfahren
4. Spektroskopische Verfahren
5. Röntgenspektralanalytische Verfahren
6. Radiometrische Verfahren
7. Fluorimetrische Verfahren

Bevor die in dieser Arbeit angewendete fluorimetrische Methode in ihren Einzelheiten beschrieben wird (Kap. 3 s.S.27), erscheint es daher zweckmäßig, die anderen vorgenannten Verfahren im Hinblick auf ihre Empfindlichkeit und Analysentechnik zu besprechen.

2. Analytische Bestimmungsmethoden

2.1. Gravimetrische und volumetrische Verfahren

Bei fast allen Verfahren der gravimetrischen Bestimmung von Uran wird der Niederschlag nach dem Glühen bei ca. 900°C als U_3O_8 gewogen. DUVAL und DUVAL (1948) benutzten Ammoniakgas zur Fällung des Urans als Ammoniumuranat. Dieselben Autoren beschreiben einen Niederschlag, der durch Reaktion mit Wasserstoffsuperoxid in saurem Medium entsteht und sich zur Bestimmung von Uran eignet. In beiden Fällen wird jedoch eine vorausgehende Trennung des Urans von den Begleitelementen vorgeschlagen. Oxalsäure in saurer Lösung erlaubt die Trennung von sechswertigem und vierwertigem Uran, wobei letzteres gefällt wird und ersteres in Lösung bleibt. Seltene Erden, Skandium und Thorium müssen vorher abgetrennt werden, da ihre Oxalate in der vorgeschlagenen 3 m Säure ebenfalls unlöslich sind, Kalziumoxalat dagegen nicht. Nach DUVAL und DUVAL kann das wasserfreie U(IV)-oxalat nach Trocknen bei 156°C gewogen werden.

ELINSON und OLEZNYUK (1958) arbeiteten ein Verfahren zur Bestimmung von Uran in Erzen aus, das unter dem Namen "Doppelte Cupferron-Fällung" bekannt ist. Nach der ersten Fällung der Cupferrate aus schwach salpetersaurer Lösung (Uran sechswertig), wird der abgetrennte Niederschlag in Salzsäure gelöst, das Uran zur vierwertigen Stufe reduziert, die Lösung neutralisiert und das U(IV) als Cupferrat gefällt. Beide Cupferrate können zwischen $800-900^{\circ}\text{C}$ geglüht und als U_3O_8 gewogen werden.

Ein weiteres, für Uran nicht spezifisches Reagenz, Oxin, kann ebenfalls als Fällungsmittel benutzt werden, wenn Uran vorher von den Begleitelementen abgetrennt wird. RULFS et al (1955) fällten das Uran als Oxinat, lösten den Niederschlag wieder auf und extrahierten das Uran aus salpetersaurer Lösung, um es anschließend kolorimetrisch zu bestimmen.

WENDLANT (1956) und DUVAL (1948) geben unterschiedliche

Temperaturen an, bei denen die Uranoxinate vor dem Wagen getrocknet werden können. Das Uranoxinat eignet sich nicht zum Glühen, da zwei der drei Oxinmoleküle stark an Uran gebunden sind, und die Gefahr besteht, daß U_3O_8 durch eingeschlossenen Kohlenstoff reduziert wird. RAY und BOSE (1933) verwandten Chinaldinsäure, SCHOELLER und POWELL (1955) Tannin und PIETSCH (1956, 1958) Arsanil- und Kakodylsäure zur gravimetrischen Bestimmung von Uran. Keines dieser Reagentien weist jedoch bemerkenswerte Vorzüge gegenüber den oben erwähnten auf.

Eine besondere Entwicklung der Fällungsreaktionen stellt der Gebrauch von Trägersubstanzen (carriers) dar, durch deren Fällung Mikromengen von Uran "mitgefällt" werden. Das Uran wird anschließend von der Trägersubstanz abgetrennt und mit empfindlichen Methoden bestimmt. Im allgemeinen ist der Träger dem mitgefällten Ion chemisch nahe verwandt (z.B. Ra mitgefällt durch Ba). Auf diese Weise kann jedoch der Träger-effekt für Uran von Eisen(III)hydroxid (RODDEN und SCRIBNER 1945), Kalziumhydroxid (RODDEN und GOLDBECK 1946) und Magnesiumoxid (GORAN et al 1945) nicht erklärt werden.

Die verwendeten volumetrischen Verfahren beruhen fast ausschließlich auf der Reduktion von U(VI) zu U(IV) und der anschließenden Titration des U(IV) durch die bekannten Oxidatoren, wie Kaliumdichromat und andere. Die infragekommenden Redoxpotentiale wurden von HEAL (1944, 1946) genau untersucht. Am häufigsten werden Jones-Reduktoren angewendet, deren Füllung zum Teil von den Begleitelementen abhängig ist. Die Reduktion verläuft vielfach bis zur U(III)-Stufe und muß durch Lüftung zur U(IV)-Stufe rückgängig gemacht werden. COOKE et al (1950) reduzieren mit Blei und fanden, daß die U(III)-Stufe nicht erreicht wurde. Amalgame wurden von KIKUCHI (1927) zur selektiven Reduktion verwendet.

Als sehr geeignet zur Bestimmung von U(IV) erweist sich Kaliumdichromat. KOLTHOFF und LINGANE (1933) konnten bis zu Milligrammengen von Uran bestimmen und verwendeten Diphenyl-

aminesulphonat oder ein Gemisch von Indigokarmin und o-Phenenthrolin als Indikator. Verschiedene Varianten der Methode finden Anwendung. So kann der Endpunkt potentiometrisch erfaßt werden (VOSS und GREENE, 1953). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, der U(IV)-Lösung einen bekannten Überschuß von Eisen(III)-Lösung zuzusetzen und den Überschuß anschließend zurückzutitrieren (COOKE et al, 1950). SILL und PETERSON (1952) benutzten Cer(IV)-Lösungen zur Oxidation von U(IV) zu U(VI) in Anwesenheit von Phosphorsäure mit dem Indikator Ferroin. Aus größeren Mengen Uran wird jedoch Uran(IV)-phosphat und Cer(IV)-phosphat gefällt, da durch den Indikator die Säurekonzentration steigt, ohne die Ausfällung zu verhindern. Werden Triphenylmethanfarbstoffe als Indikatoren verwendet, so braucht die Säurekonzentration nicht in so engen Grenzen gehalten zu werden (RAO et al, 1957-1960; WAHLBERG et al, 1957).

Neben den oben beschriebenen Methoden gibt es auch solche, bei denen Uran(VI) direkt mit einer reduzierenden Lösung titriert wird. Eine Schwierigkeit besteht jedoch darin, daß die Reduktionslösungen schnell altern und daß die Reduktion unter Schutzgas vorgenommen werden muß. Weiterhin müssen Temperatur und Säurekonzentration innerhalb enger Grenzen eingehalten werden. FLATT und SOMMER (1944) reduzierten Uran(VI) zu Uran(IV) in stark salzsaurer Lösung mit Chrom(II)-Chlorid. Ist Wolfram nicht als Begleitelement vorhanden, so kann die Reduktion auch in schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden. Titan(III) und Cer(III)-Lösungen wurden von WILLARD und YOUNG (1933) erprobt. In beiden Fällen ist eine potentiometrische Erfassung des Endpunktes vorzuziehen.

BOOMAN et al (1957) zeigten erstmalig, daß es möglich ist, Uran(VI) direkt an einer Quecksilberelektrode in 0,5 m Schwefelsäure zu reduzieren. Viele Varianten dieser Methode finden in den Laboratorien der Kernindustrie Anwendung. Im allgemeinen wird vor der Bestimmung das Uran von den Begleit-

elementen getrennt (SHULTS und THOMASON, 1959). Der beste Konzentrationsbereich für diese Bestimmungsart wird mit 0,5 bis 10 mg Uran angegeben.

KINNUNEN und WENNESTRAND (1957) bestimmten Uran komplexometrisch mit EDTA unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator. Das in sechswertiger Form vorliegende Uran wird mit überschüssiger Ascorbinsäure in der Siedehitze reduziert, wobei sich ein grüner Uran(IV)-Komplex bildet. Unverbrauchtes EDTA wird mit Thoriumnitrat zurücktitriert. Diese Methode ist wegen des scharfen Farbumschlags von rotviolett nach zitronengelb des Indikators fast allen anderen volumetrischen Verfahren der Uranbestimmung überlegen.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der vorstehenden Analysenverfahren ergibt sich, daß sie nur für Urankonzentrationen im Milligrammbereich Anwendung finden. Die tatsächlich in Gesteinen (Gruppe 2 und 3, siehe oben) vorhandenen Gehalte liegen aber weit unter dieser Grenze, so daß jedenfalls ohne Anreicherung, empfindlichere Methoden benutzt werden müssen.

2.2. Kolorimetrische Verfahren

Diese im allgemeinen sehr empfindlichen Verfahren werden vor allem in der Spurenanalyse verwendet, weil sie es erlauben, Substanzmengen im Mikrogrammbereich ohne allzu großen experimentellen Aufwand zu bestimmen. So ist ihre Anwendung auch bei geochemischen Untersuchungen weit verbreitet. Grundvoraussetzung für die Verwendung einer Farbreaktion zur kolorimetrischen Analyse ist die Gültigkeit des BEERschen Gesetzes, das besagt, daß die Farbtiefe der Konzentration des zu bestimmenden Ions proportional ist.

1857 wies schon SKEY auf die Möglichkeit hin, Uran in Form seines gelben Thiocyanatkomplexes kolorimetrisch nachzuwei-

sen und die Konzentration des Urans so zu bestimmen. Diese fast klassische Methode wurde von KIMBALL und REIN (1956) genau untersucht und die möglichen Störungen von 90 Ionen behandelt. CURRAH und BEAMISH (1947), CLINCH und GUY (1957) modifizierten die Methode und fanden, daß das BEERSche Gesetz im Bereich von 2,2 bis 44 µg Uran pro ml erfüllt ist. Das Uran wird jedoch vorher aus einer Aufschlußlösung extrahiert und der Extrakt zur Bestimmung herangezogen. Eisen(III) muß mit EDTA maskiert werden.

Die rotbraune Farbe des Uran(VI)hexacyanoferrats wurde von verschiedenen Forschern zur Bestimmung des Urans verwendet (SMALES und WILSON, 1943; MUNTZ, 1946). Das Uran muß vor der Bestimmung jedoch isoliert werden und pH Bedingungen sehr genau eingehalten werden. Bis zu 6 µg Uran pro ml lassen sich erfassen. FLAGG und FURMAN (1940) untersuchten die Stabilität von Salicylaldoxime und einigen Derivaten derselben auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Uranlösungen Komplexe einzugehen.

In alkalischem Medium bildet Uran lösliche orangegelbe Peroxiuranate. Diese Eigenschaft wurde von ROSENHEIM und DAEHR (1929) und CASSIDY (1942) analytisch ausgenutzt. Chrom, Vanadin und Molybdän müssen vorher abgetrennt werden. Die Reaktion ist in karbonathaltigen Medien am empfindlichsten. WIBERLY et al (1945) und COLEMAN et al (1945) modifizierten die Methode, so daß auch saure Ausgangslösungen verwendet werden konnten. In diesem Fall lassen sich noch 2 µg Uran pro ml nachweisen. BOIRIE und PLATZER (1962) extrahierten das Uran aus schwefelsaurer Lösung mit trioktylaminhaltigem Benzol, schüttelten mit 0,5 M Na_2CO_3 in die wässrige Phase zurück und bestimmten das Uran anschließend mit H_2O_2 in alkalischem Medium. Auch sie konnten die Uranmenge von 2 µg pro ml kaum unterschreiten. HABASHI (1959) und MARCUS (1960) untersuchten den Einfluß der Phosphorsäurekonzentration auf die Stabilität des Uran/ H_2O_2 Komplexes.

CHENG und BRAY (1955), SHIBATA (1960) und HAYES und WRIGHT (1964) arbeiteten eine Methode aus, die auf der Bildung

eines dunkelroten, in Wasser schwer löslichen, Komplex von Uran(VI) mit PAN (1-(2-Pyridylazo-)-2-naphthol) beruht. Da zahlreiche Elemente mit PAN gefärbte Komplexe liefern, muß man sie mit EDTA, KCN, NaF oder deren Mischungen maskieren. Der gefärbte Komplex wird mit o-Dichlorbenzol oder Brombenzol extrahiert, nachdem er zur vollen Farbentwicklung 10 Minuten (CHENG) bzw. 5 Minuten (SHIBATA) gestanden hat. Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,5 µg Uran pro ml. FLORENCE und FARRER (1963) benutzten PAR (4-(2-Pyridylazo)-resorcinol) und fanden, daß dieses einige Vorzüge aufwies. Uran(VI) bildet mit DBM (Dibenzoylmethan) einen gelben Komplex zwischen pH Werten von 6,5 und 8,5. ADAMS und MAECK (1954), FRANCOIS (1958), MAECK (1960) und UMEZAKI (1963) u.a. nutzten diese Eigenschaft zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von Uran aus. Die Puffersysteme der Reaktion wurden von HORTON und WHITE (1958) untersucht. DIZDAR und OBERONOVIC (1958) versuchten das extrahierte Uran in den Extraktionsmitteln zu bestimmen, ohne es in die wässrige Phase zurückzuschütteln. Sie verwendeten die Chloroformextrakte des DBM Komplexes. Während ADAMS und MAECK mit Äthylazetat extrahierten, verwendete FRANCOIS Tributylphosphat/Isooktan Gemische. BLANQUET (1957) bevorzugte Ethanol/Pyridin Gemische bei der Analyse von Uranerzen. Die untere Anwendungsgrenze der DBM Methode liegt bei ca. 0,2 µg Uran pro ml Lösung.

Von zahlreichen Autoren wurden Arsensaurederivate und Kondensationsprodukte mit einfachen bzw. komplizierten Benzolkomplexen zur Bestimmung von Uran herangezogen (RICE et al, 1926; FOREMAN et al, 1957). Dabei ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, daß diese Reagentien, die als Thorin, Thoronol u.a. bekannt sind, auch mit anderen Ionen, besonders dem Thorium, Farbkomplexe eingehen, was wiederum eine Isolierung des Urans voraussetzt. FRITZ et al (1958) und FRITZ und RICHARD (1959) reduzierten Uran nach Extraktion und Zurückschütteln in die wässrige Phase. Anschließend verwendeten sie Thoronol, eine dem Thorin nahverwandte Verbindung, um

sehr geringe Mengen Uran quantitativ zu erfassen. Eine Weiterentwicklung des obigen Reagenz stellen die Hydroxi- und Sulfo-Derivate des Thorin dar, die unter den Trivialnamen Arsenazo I bis III bekannt sind. ABBEY (1964) berichtete ausführlich über die Schwierigkeiten, diese Stoffe rein zu erhalten, da bei der Synthese immer ein Gemisch isomerer Verbindungen anfällt, dessen Trennung sehr kompliziert ist. ZAIKOWSKI und IVANOVA (1963) beschrieben die Synthese von Arsenazo III. Ihre Methode gleicht im wesentlichen der von SAVVIN (1961). HOLCOMB und YOE (1960) bestimmten noch 0,5 µg Uran pro ml mit Arsenazo I, nachdem sie das Uran vorher aus salpetersaurer Lösung mit Diäthyläther extrahiert hatten. Sie wiesen darauf hin, daß die hellrote Farbe des Komplexes mit U(VI) über lange Zeit stabil ist. Da aber zahlreiche andere Elemente mit dem Reagenz ebenfalls gefärbte Komplexe bilden, die nicht in allen Fällen durch geeignete Zusätze maskiert werden können, ist auch hier eine Abtrennung des Urans grundsätzlich erforderlich. Vorteilhaft bei dieser Methode ist die Tatsache, daß Uran neben Thorium bestimmt werden kann, da Uran im Gegensatz zu Thorium bei pH 1,5 keinen Farbkomplex mehr bildet. SAVVIN (1961) verwendete Arsenazo III zur kolorimetrischen Uranbestimmung und konnte damit noch 0,5 µg Uran pro ml erfassen. Da das Reagenz nur mit U(IV) einen Farbkomplex liefert, muß das meist als sechswertig vorliegende Element vor der Reaktion reduziert werden. Zirkon und Hafnium, die ähnliche Farbkomplexe liefern, werden mit Oxalsäure maskiert. Eisen(III) wird mit Ascorbinsäure reduziert. Diese sehr empfindliche Methode wird durch Schwierigkeiten bezüglich der Reduktion des U(VI) und der geringen Stabilität des U(IV) in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt. Durch die Selektivität der Reaktionen unter gewissen Bedingungen gegenüber Uran, Thorium und Zirkon kann unter Umständen auf eine Isolierung des Urans verzichtet werden, wenn letzteres maskiert und Thorium vor der Reduktion des Urans bestimmt wird. So verwendeten TROFIMOVA und SSSYROMJATNIKOV (1965) Arsenazo III zu der gleichzeitigen

Bestimmung von Uran, Thorium und Zirkon. Die Probe (0,1-0,5 g) wird aufgeschlossen und aus der salzsauren Lösung die Hydroxide mittels Ammoniak gefällt, abfiltriert und erneut in 4 n Salzsäure gelöst. Zu drei aliquoten Teilen von je 10 ml werden je 1 ml Ascorbinsäure, zu zwei aliquoten Teilen der Lösung 1 ml gesättigte Oxalsäure (zur Zirkonmaskierung) und zu einem der aliquoten Teile 5-6 Zinkgranulen (zur Uranreduktion) zugefügt. Je 1 ml einer 0,05 % Arsenazo III Lösung wird jedem Aliquot zugeteilt und die Extinktionswerte aller aliquoten Lösungen hierauf bestimmt. Sie entsprechen den Gehalten von Th, Th + U(IV) und Zr + Th. Die einzelnen Gehalte werden berechnet.

AGARVAL et al (1964) arbeiteten ein Verfahren zur Trennung und gleichzeitigen Bestimmung von U(VI), Th(IV), Zr(IV) und Ti(IV) aus. Sie extrahierten U(VI) als den Na-Diäthylthio-*varbam*atkomplex mit n-Butanol und bestimmten diesen kolorimetrisch in der organischen Phase bei 385 nm. Die anderen Komponenten wurden gravimetrisch aus der wässrigen Phase bestimmt. 2-9 mg Uran konnten von Gehalten derselben Größenordnung der Begleitelemente getrennt werden.

DRYSSEN (1956) und AHRLAND (1960) faßten die kolorimetrischen Verfahren der Uranbestimmung zusammen und verglichen ihre Vorzüge bzw. Nachteile. Bei der Wertung der besprochenen Verfahren im Hinblick auf die Möglichkeit ihrer Verwendung für die Bestimmung von geringen Urankonzentrationen in natürlichen Gesteinen fällt als entscheidender Nachteil ins Auge, daß die meisten der hier beschriebenen Farbreaktionen für viele Elemente ebenfalls eintreten. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Uran vor der eigentlichen Bestimmung zu extrahieren bzw. die Störelemente zu maskieren. Obwohl die kolorimetrischen Methoden im allgemeinen wesentlich empfindlicher sind als die oben beschriebenen gravimetrischen und volumetrischen Verfahren, können sie wegen der meist geringen Stabilität der Farbkomplexe für extrem niedrige Urankonzentrationen nur bedingt angewendet werden.

2.3. Polarographische Methode

Diese Methode besteht in der Aufnahme von Stromspannungskurven an einer kleinen polarisierbaren Elektrode gegenüber einer großen unpolarisierbaren Bezugselektrode. Als erstere verwendet man im allgemeinen eine Quecksilbertropfелеktrode nach HEYROWSKY und als letztere die Kalomelelektrode. Die Stromstärke bei der Elektrolyse ist so gering, daß sich die Zusammensetzung der Lösung praktisch nicht ändert und der Ohmsche Spannungsabfall vernachlässigbar klein bleibt. Um die Stromspannungskurve aufzunehmen, legt man eine proportional der Zeit veränderliche Spannung an die Elektroden und mißt den jeweils fließenden Strom. Bei Anwesenheit eines Depolarisators, also bei Anwesenheit des zu bestimmenden Elements, erhält man in der Stromspannungskurve eine Stufe, deren Höhe der Konzentration des Elements proportional ist. Das aus dem gemessenen mittleren Diffusionsgrenzstrom erchenbare Halbstufenpotential ist im Gegensatz zum Abscheidungspotential konzentrationsunabhängig und für jeden einzelnen Redoxvorgang charakteristisch (KORTUEM, KOLTHOFF). Das Halbstufenpotential liefert damit Angaben über die in der zu analysierenden Lösung vorhandenen Ionenarten, der Diffusionsgrenzstrom Angaben über die Konzentration der einzelnen Ionen.

Bei der Bestimmung von Uran ist die Messung theoretisch bei allen Halbstufenpotentialen möglich (also bei $U(VI)/U(V)$, $U(V)/U(IV)$, $U(IV)/U(III)$ und $U(III)/\text{Amalgam}$; LEGGE (1954); HEAL (1944)). Jede Reaktion wird unterschiedlich von veränderten Versuchsbedingungen beeinflusst, so daß Azidität, die Konzentration der Begleitelemente und der Leitlösung, u.v.a., genau kontrolliert werden müssen. Am häufigsten wird am Halbstufenpotential $U(VI)/(IV)$ polarographiert, obwohl hier Schwierigkeiten durch Disproportionierung des intermediär entstehenden $U(V)$ in $U(VI)$ und $U(IV)$ auftreten (KERN und ORLEMANN, 1949). Unter günstigen Umständen, die jedoch eine Isolierung des Urans voraussetzen, lassen sich noch

0,01 bis 0,02 g Uran pro ml bestimmen, d.h. bei einer Probemenge von 0,5 Gramm etwa 10 bis 20 ppm Uran (HECHT, 1960). Eine Arbeitsvorschrift zur polarographischen Bestimmung von geringen Mengen Uran in silikatischen Gesteinen wurde von PFEIFER und HECHT (1960), für Tiefseeschlammproben von HANCFER und HECHT (1954) entwickelt. Nach Abtrennung von Molybdän, Wolfram und Vanadin durch Extraktion mit einem Gemisch von α -Benzoinoxim und Chloroform aus salpetersaurer Lösung, wird das Uran durch doppelte Extraktion mit TBP/Cyclohexan-Gemischen isoliert und anschließend polarographiert. Größere Mengen von Phosphat und Fluorid stören ebenfalls und müssen mit Aluminiumnitrat bzw. Eisen-nitrat maskiert werden. JANGG et al (1959) bestimmten in ähnlicher Weise den Urangehalt von Rohphosphaten. Als Grenzkonzentration der Bestimmung wird 1 ppm Uran mit einem relativen Fehler von 5 % angegeben. Im Gegensatz zu diesen Angaben kam HERTEL (1962) zu dem Ergebnis, daß sich die polarographische Methode nur für Gesteine eignet, deren Gehalt an Uran höher als 10 ppm ist. HABASHI (1959) bestimmte Spuren von Uran in Phosphaten, indem er das Uran auf Ionenaustauschern festhält und anschließend das Eluat polarographiert oder Uran fluorimetrisch bestimmt. Er fand keine Vorteile bzw. Nachteile der einen gegenüber der anderen Methode. MASHALL und KENDLER (1964) arbeiteten eine Methode für die polarographische Bestimmung von Uran aus, bei der U(VI) zu U(V) in einer mit Salpetersäure gesättigten (1,6 n) Lösung des Urans in einem TBP/Kerosin Gemisch reduziert wird. Für Konzentrationen von 1 bis $7 \cdot 10^{-4}$ Mol Uran zeigt der Diffusionsstrom Linearität. Molybdän und Vanadin werden durch Fällern mit N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamin vorher abgetrennt. HARRIS und KOLTHOFF (1945) untersuchten die Störungen der Säuregehalte bei der polarographischen Bestimmung von Uran. KOLTHOFF et al (1944) benutzten die katalytische Reduktion von Nitrat zu Stickstoff durch Uran und erfassen diese Stufe polarographisch.

2.4. Emissionsspektrographische Verfahren

Die emissionsspektrometrischen Verfahren sind für die Urananalyse nicht spezifisch genug, um Uran in anderen Substanzen zu bestimmen, da sowohl die Bogen- als auch die Funkenspektren äußerst linienreich sind. KIES et al (1946) zählten über 9000 Linien zwischen 2900 und 11000 Å. Ein Uranbogen wird auch als kontinuierliche Lichtquelle benutzt. Dagegen werden Reinheitsbestimmungen von Uran auf Chrom, Molybdän u.a. in der Kerntechnik routinemäßig ausgeführt (FRED et al, 1947; SCRIBNER und MULLIN, 1946).

2.5. Röntgenfluoreszenzanalytische Methode (R.F.A.)

Bei diesem Verfahren wird die Sekundär- oder Eigenstrahlung der Elemente gemessen, die bei der Bestrahlung mit einer harten Primärstrahlung von der Probe ausgesandt wird. Es handelt sich dabei um charakteristische Linienspektren (0,1-300) der angeregten Elemente. Mit Hilfe von drehbar gelagerten Analysatorkristallen verschiedener Gitterkonstanten ist es möglich, unter den BRAGGschen Bedingungen die einzelnen Linien durch einen Kollimator auszublenzen, und mit einem Detektor deren Intensität zu ermitteln. Diese ist ein Maß für die Konzentrationen des jeweils vorhandenen Elements. Eine Arbeit von ECKHART und FESSER (1961) beschäftigt sich mit der Aufstellung von Eichkurven für die Bestimmung von Uran in Silikat- und Phosphatgesteinen. Die Proben wurden mit Wolframstrahlung angeregt. Als Analysatorkristall dienten LiF und Topas. Beim Arbeiten ohne inneren Standard weicht die Eichkurve bei Gehalten über 10^4 ppm Uran zu niedrigeren, und unter 10^3 ppm zu höheren Impulswerten ab. Die Autoren führen diese Tatsache auf das Vorhandensein merklicher Mengen von Arsen zurück. Bei Verwendung von Thallium als inneren Standard und Messung des Impulsverhältnisses $UL_{\alpha_1} : TlL_{\beta_1}$ ergibt sich dagegen Lineari-

tät. Die Nachweisgrenze liegt bei 100 ppm Uran, kann jedoch unter Umständen, die hauptsächlich durch die Wahl einer geeigneten Matrix erreicht werden können, auf Werte unter 50 ppm herabgedrückt werden. Untersuchungen auf diesem Wege über die quantitative Bestimmung in Konzentrationsbereichen unter 10 ppm Uran liegen offenbar in der allgemein zugänglichen Literatur bisher nicht vor, jedoch darf gerade auf diesem Sektor mit nicht veröffentlichtem Material gerechnet werden.

BIRKS und BROOKS (1951) und FRICKER et al (1956) schlagen die Verwendung eines inneren Standards für Proben, die Aluminium, Chrom, Nickel und Zirkon enthalten, vor. MOAK und POSADEK (1957) bestimmten Uran in Aluminiumoxid bis zu einer Menge von 1 mg Uran pro ml. RISH und HUFFMAN (1955) bestimmten auf gleiche Weise Uran und Thorium in Lösungen.

Die Hauptschwierigkeit für die quantitative Bestimmung von Uran durch die Röntgenfluoreszenzanalyse liegt in der Tatsache begründet, daß die zur Messung geeigneten L_{α} und L_{β} -Linien des Uranröntgenspektrums im Fuß bzw. in der Flanke der Rubidium- K_{α} und der Strontium- K_{α} -Linien liegen. Da Rubidium und Strontium normalerweise in Gesteinen wesentlich häufiger sind als Uran, ist zur exakten Messung entweder eine Abtrennung oder eine Anreicherung des Urans oder eine Abtrennung des Rubidiums und Strontiums nötig. Damit verliert aber diese Analysenmethode gegenüber anderen Verfahren ihren Vorzug der Schnelligkeit. Da die Methode noch relativ jung ist, treten vielfach gewisse Schwierigkeiten im Hinblick auf die Vorbereitung der Proben auf. Der offenbar sehr bedeutende Einfluß der jeweiligen Matrix ist bisher noch nicht in allen seinen Auswirkungen geklärt.

Ein der Röntgenfluoreszenzanalyse verwandtes Verfahren stellt die von CASTAING (1951) entwickelte Mikrosonden-Analyse dar. Es ist möglich, mit ihr in einem minimalen Probenvolumen von ca. $10 \mu^3$ (dem entspricht eine angeregte Umgebung von 2-4 μ Durchmesser), die Elemente bis zu Konzentrationen von

100-500 ppm zu erfassen. Das heißt, auch diese Methode ist im Grunde nicht empfindlicher als die bisher besprochenen Verfahren, sie erlaubt es dagegen, lokale Anreicherungen einzelner Elemente, etwa auf Korngrenzen oder als submikroskopische Einschlüsse, darzustellen und quantitativ zu bestimmen. Dies bedeutet unter Umständen eine Erfassung eines Elementes bis zu einer Menge von 10^{-14} Gramm (BIRKS, 1963), vgl. S. 25.

2.6. Radiometrische Methoden

Bekanntlich zerfällt Uran, d.h. die zwei in der Natur auftretenden Isotope (U^{238} und U^{235}), unter Emission von α , β und γ -Strahlen auf dem Wege zweier Zerfallsreihen in zwei stabile Bleisotope. Meßtechnisch vorteilhaft ist es, die γ -Strahlung zur Analyse von uranhaltigen Substanzen heranzuziehen. Zweckmäßigerweise werden nicht die γ -Aktivitäten des Urans selbst benutzt sondern gewöhnlich die des Tochterelements Bi^{214} . In diesem Falle steht eine besonders energiereiche und von Überlagerung fast freie γ -Strahlung (1,76 MeV) für die Messung zur Verfügung. Die von Ra^{226} und Pb^{212} im KeV-Bereich stammenden Peaks werden von Peaks des Kaliums und des Thoriums durch Überlagerung gestört. Nur wenn diese Elemente abwesend sind, können die Radium- und Bleipeaks zur Messung herangezogen werden. Für die Analyse von Substanzen mit relativ kurzen Halbwertszeiten (Aktivierungsanalysen, Falloutmessungen) bedient man sich meist aufwendiger Vielkanalgeräte. Für Messungen natürlicher Aktivitäten sind bei sorgfältiger Kontrolle der Meßtechnik und Meßstabilität jedoch Einkanalgeräte durchaus ausreichend.

DAMON und FEELY (1957) bestimmten radiometrisch Urangehalte durch die Messung der γ -Aktivität des Th^{234} , des ersten Zerfallproduktes des U^{238} . Aktivitätsmessungen zur Bestimmung von U^{235} wurden von MORRISON und COSGROVE (1957) durch

Messung des Photopeaks bei 0,184 MeV ausgeführt. Die Nachweisgrenze wurde zu 500 ppm U^{235} ermittelt.

Neben den hier beschriebenen γ -Aktivitätsmeßverfahren ist es möglich, Uran quantitativ durch die Messung seiner α -Aktivität zu bestimmen. Auch hier geht man im allgemeinen nicht von U^{238} aus, sondern von Isotopen mit höherer spezifischer α -Aktivität. Häufig werden U^{232} (SABOL und RIDER, 1956) und U^{234} (KIENBERGER, 1949) zur Messung verwendet. In einigen Fällen werden die Ergebnisse wesentlich verbessert, wenn Uran von den Begleitelementen getrennt wird (Adsorption an Eisen- und Aluminiumhydroxidgelen nach Extraktion durch Äther oder MIBK). Entsprechende Arbeiten wurden von FIELDS und PYLE (1950) und URRY (1941) veröffentlicht.

Der größte Vorteil der radiometrischen Methode besteht darin, daß im allgemeinen kein Aufschluß nötig ist. Die feingemahlene Gesteinsprobe kann direkt in einer Ringschale oder im Bohrloch des Szintillationskristalls gemessen werden. Neben Uran können in der gleichen Probe Thorium, Kalium und andere radioaktive Strahler mitbestimmt werden.

Ein unter Umständen entscheidender Nachteil dieser Methode ist darin zu sehen, daß radioaktives Gleichgewicht vorausgesetzt werden muß. Natürliche Gesteine werden meist dieser Forderung genügen, jedoch wird ein Vergleich mit Eichmischungen, die nicht radioaktives Gleichgewicht erreicht haben, verfälschte Werte liefern (ROSHOLT, 1954-57). Synthetisch hergestellte Uranverbindungen erfüllen diese Bedingung sicher nicht und scheiden damit als Eichsubstanzen bei geologischen Proben aus. Unterschreitet der Urangehalt in der Probe 10 bis 20 ppm, so werden Probenmengen benötigt, die zwischen 300 und 1000 Gramm liegen. Bei der Analyse der meist sehr heterogenen und schliefen, metamorphen bzw. anatektischen Gesteine ist diese Menge oft nicht vorhanden. Ist der Urangehalt dagegen entsprechend höher, können auch kleinere Mengen dieser Gesteine durch Bohrlochmessungen mit dieser Methode analysiert werden.

Der radioaktive Zerfall von Uran und Thorium liegt einer qualitativen bis halbquantitativen Methode der Bestimmung beider Elemente zu Grunde. Ein Dünnschliff oder eine polierte Gesteinsfläche wird mit einer empfindlichen photographischen Emulsion bedeckt und diese nach 2 bis 4 Wochen entwickelt. Aus der Stärke der Schwärzung und aus der Länge der Strahlenbündel lassen sich Schlüsse über den Gehalt und besonders über die örtliche Verteilung radioaktiver Zentren ziehen. So stellte HAYASE (1959) fest, daß der größte Teil der Radioaktivität einiger japanischer Granite in den Titaniten lag. HENNING (1965) untersuchte die Granite des Brockenmassivs in ähnlicher Weise und fand, daß die Radioaktivität hauptsächlich an die Akzessorien gebunden ist. PICCIOTTO (1951) untersuchte einige Granite der Alpen und HAMILTON (1958) den Shap Granit in England mit dem gleichen Ergebnis. GROSS (1952) schlägt die Methode ganz allgemein für den Feldgebrauch vor.

2.7. Fluorimetrische Methode

Eine spezifische Eigenart des Uran(VI)-ions besteht darin, gewisse Alkalisalzsäureschmelzen bei Bestrahlung mit UV-Licht zu einer grüngelben Fluoreszenz anzuregen (NICHOLS und SLATTERY, 1926). Unter Fluoreszenz versteht man die Erscheinung, daß ein Stoff bei der Anregung durch Lichtquanten, Korpuskeln oder elektrische Felder Lichtquanten größerer Wellenlänge emittiert. Die Zeitspanne zwischen Anregung und Emission liegt in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-9} Sekunden. Die Bezeichnung Fluoreszenz stammt vom Flußspat (Fluorit), der durch Beimengung von geringen Mengen an Europium und Samarium durch UV-Licht zur Fluoreszenz angeregt wird.

Generell kann man zwei Gruppen von fluoreszenzfähigen Stoffen unterscheiden:

1. Stoffe, die im reinen Zustand fluoreszieren. Dazu gehören Sm, Eu, Tb, Dy, Gd, Ce, einige Platincyanure, die Salze des Uranylradikals und alle Gase und Dämpfe.
2. Stoffe bzw. Elemente, die durch Einbettung in andere (sonst nicht fluoreszierende) Grundmedien leuchtfähig werden, z.B. Pr, Nd, Er, Tu, Ag, Cu, Cr und Mn.

Ferner kennt man Stoffe, die die Fluoreszenz einer anderen Substanz verstärken oder schwächen. Besonders letztere sind bei der Fluoreszenzanalyse von Uran als sog. "quencher" unerwünscht und müssen abgetrennt werden. Ag, Au, Ce, Co, Cr, Mn, Pb und Pt schwächen die Fluoreszenz des Uran(VI). Oxalsäure in Lösung löscht sie völlig, da die Fluoreszenzenergie des Urans zur photochemischen Umsetzung der Oxalsäure zu CO_2 und H_2O verbraucht wird (WESTPHAL, 1952; KONSTANTINOVA-SHLEZINGER, 1965).

Neben den oben erwähnten fluoreszenzfähigen uranhaltigen Alkalisalzschmelzen gibt es noch andere Uranverbindungen, die zur fluorimetrischen Urananalyse herangezogen wurden. ALBERTI und SAINI (1963) fällen ein fluoreszierendes Uranylzinkphosphat. ANDERSON und HERCULES (1964) bildeten einen fluoreszierenden Komplex von Uran(VI) und Rhodamin B. Die fluorimetrische Analyse von Uran ist von den bisher besprochenen Methoden die empfindlichste, wird allerdings in ihrer Reproduzierbarkeit von vielen Faktoren beeinflusst, die jedoch eliminiert werden können, wenn sie im Verlauf von Reihenanalysen konstant gehalten werden (PRICH et al, 1963). Trotz aller experimenteller Schwierigkeiten wurde daher diese Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Uran in der vorliegenden Arbeit benutzt. Die Methodik und Analystechnik wird im anschließenden Kapitel 3 beschrieben.

2.8. Zusammenfassung und Diskussion der analytischen Methoden

Da Betrachtungen über den experimentellen Aufwand, mögliche Störungen durch Fremdeinflüsse und die Isolierung des Urans jeweils schon im Anschluß an die Beschreibung der analytischen Verfahren angestellt wurden, soll hier lediglich eine Wertung der einzelnen Methoden in Hinblick auf die erreichbaren Nachweisgrenzen vorgenommen werden.

Unter Nachweisgrenze einer Methode versteht man im allgemeinen, die Angaben in der Literatur sind nicht ganz einheitlich, die Mindestmenge eines Stoffes in g, ohne Berücksichtigung des Volumens, die gerade noch eindeutig nachgewiesen werden kann. Der Bestimmungsfehler wird durch den sog. Störpegel des Verfahrens bestimmt, der Unzulänglichkeiten der Meßinstrumente und unvermeidliche Einschleppung oder Verluste von Substanz einschließt (KOCH und KOCH-DEDIC, 1964; KAISER und SPECKER, 1956; GOTTSCHALK und DEHMEL, 1957, 1958). Durch Ermittlung des Blindwertes kann der Störpegel zahlenmäßig erfaßt werden. Bei der Forderung statistischer Sicherheit der Aussage von $S = 99,7\%$ (3σ) ergibt sich die Nachweisgrenze eines Verfahrens in mathematischer Formulierung zu:

$$\underline{x} = \bar{x}_B + 3 \sqrt{2} \sigma_B$$

wobei $\underline{x}$ die Nachweisgrenze in μg , $\bar{x}_B$ der Mittelwert der Blindwerte und σ_B die Standardabweichung der Blindwerte bedeuten. Abbildung 1 zeigt in erster Annäherung die Abhängigkeit der Nachweisgrenze von Uran von der Art des verwendeten Analysenverfahrens.

Aus der Abbildung geht hervor, daß für die Bestimmung geringster Urangehalte nur kolorimetrische oder fluorimetrische Verfahren infrage kommen. Bei der hier vorliegenden analytischen Aufgabe ergaben sich bei einem durchschnittlichen Gehalt von 5 ppm Uran, und einem Ansatz von 0,5 Gramm

Gesteinspulver, eine Gesamtmenge von $0,1 \mu\text{g}$ Uran pro 5 bis 10 ml Aufschlußlösung, von der aus methodischen Gründen nur ein aliquoter Teil zur eigentlichen Messung gelangte. Wie die Abbildung zeigt, ist für die hinreichend genaue Bestimmung derartig geringer Mengen Uran nur die fluorimetrische Methode sinnvoll.

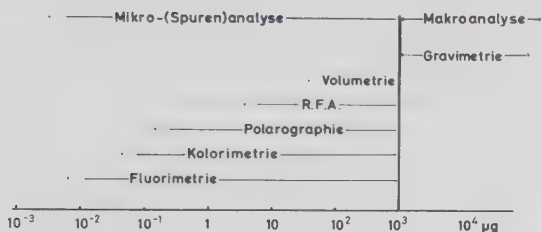


Abb. 1. Abhängigkeit der Nachweisgrenze von Uran von der Art des angewandten Analysenverfahrens, nach Literaturangaben.

Neben den hier aufgeführten und weiter oben beschriebenen Methoden, gibt es noch eine große Anzahl sehr spezieller, meist für kernchemische Untersuchungen ausgearbeitete Verfahren. Unter diesen seien besonders noch erwähnt:

a : Neutronenaktivierungsanalyse bei U/Np-Isotopgemischen (MAHLMAN und LEDDICOTE, 1955).

- b : Kokristallisation von Ultramikromengen von Uran an α -nitroso β -naphthol Zinkphosphat (WEISS et al, 1961).
- c : Katalytische Reduktion von Nitrat zu Stickstoff durch ultrareines Uran mit polarographischer Erfassung der Reduktionsstufe (COLLAT und LINGANE, 1954).
- d : Bestrahlung einer Cd-Antikathode mit einer Am^{241} -Quelle zur Erzeugung ultraharter Röntgenstrahlung für die R.F.A. Methode (MACKAY, 1960).

Diese Verfahren wurden nicht auf ihre Anwendbarkeit im vorliegenden Falle geprüft, da der experimentelle Aufwand, den sie erfordern, für die vorgesehenen Reihenanalysen an einer Vielzahl von Gesteinsproben nicht angängig war.

3. Die fluorimetrische Methode

Die Fluoreszenz von Uranverbindungen wurde in der Mitte des vorigen Jahrhunderts von STOKES, WERTHER und BEQUEREL beobachtet und erstmalig beschrieben. Jedoch scheint es, als ob der erste Versuch, diese Erscheinung zu qualitativen Zwecken auszunutzen, NICHOLS und SLATTERY (1926) zuzuschreiben ist. Bei ihren Untersuchungen fanden sie, daß vierwertiges Uran nicht fluoresziert, daß aber kleinste Mengen sechswertigen Urans erstarrte Schmelzflüsse von Alkaliphosphaten, -boraten, -karbonaten und -halogeniden zur Fluoreszenz veranlassen. Weiter wurde gefunden, daß es Stoffe gibt, die die Fluoreszenz stark herabsetzen oder völlig auslöschen (Löcher, "quencher"). Die ersten Versuche, die Fluoreszenz von Uranverbindungen zu quantitativen Bestimmungen heranzuziehen, wurde von HERNEGGER und KARLIK (1935) gemacht. NORTHUP (1945) bestätigte die von SLATTERY gefundene Tatsache, daß Natriumfluorid und Lithiumfluorid die höchsten Fluoreszenzintensitäten lieferten und bestimmte als günstigste Wellenlänge der Primärstrahlung $3650 \text{ \AA}$ und als Wellenlänge der stärksten Sekundärstrahlung $5546 \text{ \AA}$.

Nach dieser Übersicht ist es angebracht, den vorgeschlagenen Analysengang kurz vorzuzeichnen und später genauer im einzelnen zu behandeln.

1. Liegt ein heterogenes Probenmaterial, wie bei einem Gesteinspulver, vor, dann muß zunächst das Material in eine homogene Form gebracht werden, die sich zur Analyse eignet. Die Substanz muß daher einem Aufschluß unterzogen werden.
2. In der Aufschlußlösung sind noch einige Komponenten des Gesteins enthalten, die die Uranbestimmung stören. Daher muß das Uran von ihnen getrennt werden.

3. Mit dem aus der Aufschlußlösung isolierten Uran wird nunmehr eine geeignete "Schmelzmasse" dotiert, die nach Schmelzen und Abkühlung zum Fluoreszieren veranlaßt wird. Die Herstellung und Wahl dieser Schmelze bildet den dritten Schritt der Analyse.
4. Als vierter und letzter Schritt ergibt sich die Messung der Fluoreszenz sowie die Auswertung der Meßergebnisse.

3.1. Aufschluß

Zum Aufschluß wird eine repräsentative Probe aus feingemahlenem Gestein benötigt (ca. 100 μ Korngröße). Durch die Adsorption von Uran an gefällter Kieselsäure treten Verluste auf (GETOFF, 1960). Die klassische Methode eines trockenen Aufschlusses mit Natriumkarbonatschmelze ist zeitraubend und birgt die Gefahr, daß Kieselsäure nicht restlos entfernt wird. Grundsätzlich konnte jedoch gezeigt werden, daß bei sorgfältiger Arbeit und vollständiger Entfernung der Kieselsäure auch diese Aufschlußmethode angewandt werden kann. Die Aufschlußmethodik von SHAPIRO und BRANNOCK (1956) mit Natriumhydroxidschmelze hat die gleiche Problematik. Die Kieselsäure muß ebenfalls entfernt werden. Die Methode zeichnet sich durch große Schnelligkeit des Aufschlusses aus. Einwände gegen die Methode werden bei LANGMYHR et al (1964-1966) eingehend besprochen. Der gleichfalls trockene Kaliumhydrogensulfataufschluß macht die Entfernung der Kieselsäure ebenfalls nötig. Außerdem birgt er die Gefahr, daß das Sulfation mit dem Uran Komplexe bildet (NAUMOV, 1961), die später nicht mit extrahiert werden.

Als besonders zweckmäßig erwies sich die Auflösung des Gesteinspulvers in einem Gemisch von Flußsäure und Perchlorsäure, wie es für die Bestimmung der Alkalien in ähnlichen

Gesteinen verwendet wurde. Flüchtige Uranfluoride werden unter den Aufschlußbedingungen nicht gebildet. Das Material wird zur quantitativen Entfernung der Kieselsäure mit dem Säuregemisch eingedampft und abgeraucht. Falls Korund, Spinell, Rutil und Zirkon in größeren Mengen vorhanden sind, werden besondere Aufschlußverfahren (Karbonatschmelze) benötigt. Die Behandlung solcher Rückstände hat HOOPS (1964) untersucht. Erwähnt sei hier, daß unzersetzte Zirkone in der Regel kein Uran enthalten (UKAI et al, 1959). Die bei Flußsäureaufschlüssen anfallenden schwerlöslichen Fluoride wurden von LANGMYHR (op.cit.) untersucht. Weitere Aufschlußmethoden werden bei BENNET und HAWLEY (1965) eingehend besprochen. Grundsätzlich sind alle Aufschlußverfahren zulässig, solange das Urankation sechswertig ist und das Anion überwiegend als Nitrat in der Endlösung vorliegt.

Dementsprechend wurde folgende Aufschlußweise gewählt: ca. 0,5 Gramm Gesteinspulver werden in einer 30 ml Platinschale mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet und mit 1 ml Perchlorsäure (65 %) und 20 ml Flußsäure (40 %) versetzt. Die Säuren werden langsam auf dem Sandbad bei ca. 150° C eingedampft. Während des Endstadiums ist es empfehlenswert, den Bodensatz mit einem Platindraht zu rühren, damit die entstehenden Blasen keinen Verlust durch Verspritzen verursachen. Dem Rückstand werden erneut 20 ml Flußsäure zugefügt und das Abrauchen zur Trockene wiederholt. Der Rückstand wird nun mit konzentrierter Salpetersäure angefeuchtet und wieder eingedampft. Auch dieser Vorgang wird wiederholt. Der blaßgelbe bis dunkelbraune, kristalline Rückstand wird nun in 5 ml 5 %-iger Salpetersäure aufgenommen. Nach ca. 30 Minuten wird die farblose klare Lösung in ein Schüttelrohr, das 10-12 Gramm festes Aluminiumnitrat enthält, überführt und die Platinschale mit 5 ml Wasser ausgespült. Das Spülwasser wird ebenfalls in das Schüttelrohr gegeben. Es ist möglich, den kristallinen Rückstand in der Platinschale mit 10 ml einer gesättigten Aluminiumnitratlösung, die 2 % Salpetersäure enthält, aufzulösen und gleich in ein

Schüttelrohr zu geben. Es dauert jedoch länger, eine klare Lösung zu bekommen. Ein Aufschluß benötigt ca. 2 bis 3 Stunden.

3.2. Isolierung des Urans

In der Aufschlußlösung sind die Begleitelemente in großem Überschuß im Verhältnis zum Uran enthalten. Da die fluorimetrische Bestimmungsmethode für Uran durch andere Elemente sehr störanfällig ist, muß das Uran aus der Aufschlußlösung abgetrennt werden. Um solche Trennungen zu erreichen, bedient man sich vielfach der Ionenaustauscher (BANKS, 1958; FISHER and KUNIN, 1957). Die mit EDTA komplexierten Begleitelemente werden von Dowex-50-Säulen nicht adsorbiert, während das Uran zurückgehalten wird. Anschließend wird das Uran mit 1-2 m Schwefel- oder Salpetersäure eluiert. An Dowex-2-Säulen wird Uran aus 0,005 m Schwefelsäurelösung zurückgehalten und dann mit 1 m Perchlorsäure ausgewaschen. KORKISCH (1956), HECHT et al (1956) und TOMIC et al (1958) benutzen das Austauschharz IRA-400 für die Isolierung kleinster Mengen Uran aus natürlichen Wässern. Der pH-Wert aller Lösungen muß genauestens kontrolliert werden. Eine Trennung dauert ca. drei Stunden. Nachteilig wirkt sich aus, daß große Volumina von Eluat anfallen, die schließlich auf ein kleines Volumen gebracht werden müssen. Daher ist diese Trennungsmethode für Reihenanalysen nicht sinnvoll. Mit "reversed phase" Papierchromatographie konnten RAAEN and THOMASON (1955) noch 0,02 µg Uran abtrennen. Die Methode wird von HAMLIN et al (1960), HAYES and HAMLIN (1962) und HUNT et al (1955) eingehend besprochen. Sie findet qualitative Anwendung bei Untersuchungen im Gelände (ARDEN et al, 1948; BURSTALL et al, 1950; RITCHIE, 1964).

CHUMACHENKO und ANDREEV (1964) benutzten das Reagenz Arsenazo I zur Abtrennung und gleichzeitigen Anreicherung klei-

ner Gehalt von Uran. Auf einem stationären Träger (Silicagel) wird Arsenazo adsorbiert und der so präparierte Träger als Säulenfüllung verwendet. Aus uranyl-nitrat-haltigen Lösungen wird dieses quantitativ auf der Säule festgehalten und kann anschließend mit Salpetersäure eluiert werden. Die Anwesenheit von Ammoniumchlorid in der Uranyl-nitrat-Lösung bedingt Verluste durch die Bildung von Komplexen, die nicht mit Arsenazo reagieren und folglich nicht auf dem Träger festgehalten werden.

Am häufigsten wird jedoch die Isolierung des Urans durch Extraktion mit organischen Flüssigkeiten durchgeführt. Diese extrahieren die Störelemente zum Teil mit, meist aber in so geringen Mengen, daß sie die darauffolgenden Analysengänge kaum mehr beeinflussen. Bei der Anwendung der Extraktionsmethode zur Isolierung des Urans ist zu beachten, daß sich großtechnische Verfahren grundsätzlich von analytischen unterscheiden. Bei ersteren wird dasselbe Extraktionsvolumen beliebig oft benutzt, nach jeweiliger Abtrennung des extrahierten Urans, so daß auf diese Weise eine beliebig vollkommene Trennung erreicht wird (BOSWELL und BROOKS, 1965; KIENBERGER, 1957). Im Gegensatz hierzu besteht bei den analytischen Verfahren die Tendenz einer einzigen möglichst vollständigen und selektiven Extraktion.

Da das Uran meist aus salpetersauren Lösungen extrahiert wird, wurde die Löslichkeit von Uranyl-nitrat in verschiedenen Extraktionsmitteln von YAFFE (1949) genau untersucht. Er fand, daß in Ketonen und aliphatischen Estern die Löslichkeit am größten ist und daß niedrige Glieder einer homologen Reihe bessere Lösungsmittel als höhere sind. VDOVENKO und SMIRNOVA (1960) bestimmten die Verteilungskoeffizienten von Uranylazetat zwischen der wässrigen Phase und verschiedenen aliphatischen und aromatischen Estern und fanden, daß letztere nicht so geeignet zur Extraktion sind. Diäthyläther wurde um die Jahrhundertwende für die Extraktion von Uranyl-nitrat aus salpetersauren Lösungen eingeführt.

Das Verfahren wird häufig benutzt, obwohl Schwierigkeiten durch tiefen Flammpunkt und große Flüchtigkeit des Äthers, Kriechen an Gefäßwänden und relativ niedrigen Verteilungskoeffizienten zwischen der wässrigen und der organischen Phase auftreten (HECHT et al, 1933; KORKISCH, 1950).

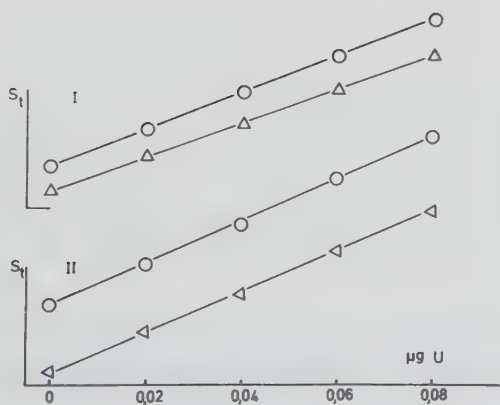
GRIMALDI (1950-54), ADAMS and MAECK (1954), GUEST and ZIMMERMANN (1955), CENTANNI (1956), VOZELLA et al (1960), CUTTITTA et al (1959) u.a. verwenden Äthylazetat als Extraktionsmittel für Uranyl nitrat aus salpetersaurer Lösung, die mit Aluminiumnitrat gesättigt ist. Die Vollständigkeit der Extraktion beträgt 90-100 %. NIETZEL and deSESA (1957) verglichen die Extraktionseigenschaften von Äthylazetat und Methylisobutylketon (MIBK) gegenüber Uranyl nitrat. Die Vollständigkeit der Extraktion mit MIBK beträgt zwischen 98 und 99 % des Urans (BRADLEY, 1958). DHARA und KHOPKAR (1965) weisen auf die Vorzüge von Mesityloxid als Extraktionsmittel für Uran aus stark sauren Lösungen hin.

Uran neigt dazu, mit organischen Phosphorverbindungen (z.B. TBP = Tributylphosphat und TOPO = Trioctylphosphinoxid) Komplexe zu bilden, die in MIBK, Cyclohexan (HORTON and WHITE, 1958), Isooctan (WHITE, 1956) und Kerosin löslicher sind als Uranyl nitrat. SHEVENKO et al (1960) untersuchten den Einfluß verschiedener Extraktionsmittel auf TBP bei der Extraktion von Uranyl nitrat und fanden, daß unterschiedliche Extraktionsmittel keinen wesentlichen Einfluß auf TBP haben. In bestimmten Fällen finden diese Phosphorverbindungen auch in der analytischen Bestimmung von Uran Anwendung (BLAKE et al, 1955). Da Kerosin selbst von 50 % Salpetersäure nicht angegriffen wird, wurde die Extraktion durch Kerosin mit TBP ursprünglich nur in der Kernindustrie verwendet. PAIGE et al (1957) photometrieren Kerosin/TBP/Uran-extrakte direkt im ultravioletten Bereich. MOHAI et al (1965) reduzieren U(VI) erst mit Zink/Salzsäure oder Ti-III-chlorid. Darauf extrahieren sie Eisen mit Äther und Uran mit Alkylphosphorsäuren. Anschließend wird das Uran mit Arsenazo III bestimmt. Diese Methode wird durch über-

schüssige Alkylphosphorsäuren jedoch gestört, obwohl Phosphorsäure keinen Einfluß hat. MAECK et al (1958) untersuchten die Eigenschaften von Tetraalkylammoniumnitraten, besonders der Propylverbindung im Hinblick auf die Extraktion des Urans aus Brennelementen. Die Säurekonzentration muß jedoch niedriger als bei Kerosin sein (BOIRIE und PLATZER, 1962).

Um die günstigste Extraktionsflüssigkeit für die Isolierung des Urans zu ermitteln, wurde die Abhängigkeit der Meßwerte (s.S. 181) vom Extraktionsmittel untersucht. Dabei wurde das Eichzugabeverfahren angewendet (EHRlich und GERBATSCH, 1965). Die Ergebnisse sind in Abb. 2, I-VI dargestellt.

Abb. 2



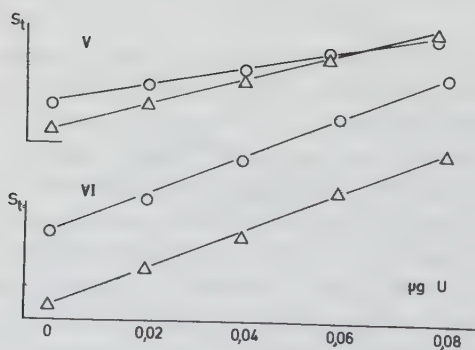
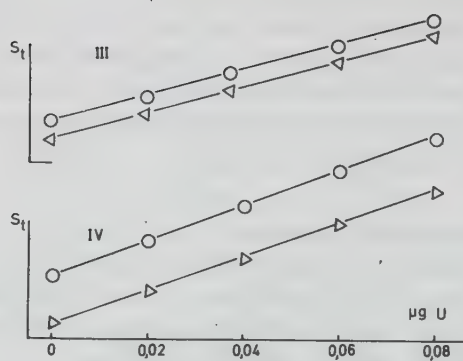


Abb. 2 Vergleich verschiedener Extraktionsmittel

Erläuterungen s.S. 35

- I Athylazetat
- II MIBK
- III Kerosin und TOPO
- IV MIBK und TBP
- V Athylmethylketon
- VI MIBK und TOPO

- (O) Gesteinslösung mit zugegebener Eichlösung (spike)
- (Δ) Eichlösung

Alle Lösungen enthalten 10 Gramm Aluminiumnitrat pro 10 ml wässrige Phase.

Die Parallelität der Geraden I-IV und VI in Abb. 2 zeigt, daß jedes dieser Extraktionsmittel in dem betrachteten Urankonzentrationsbereich benutzt werden kann. VOZELLA (1960) fand, daß sich die Geraden bei Gebrauch von Athylazetat zur Extraktion hoher (mehr als 100 µg) Urangelhalte schneiden und führte das auf die Absorption an die Gefäßglaswände zurück. Abb. 2 V zeigt, daß Athylmethylketon zur Extraktion von Uran aus salpetersauren Lösungen ungeeignet ist. Die organische Phase wird bei den vorhandenen Säurekonzentrationen zersetzt. Man beobachtet eine deutliche Volumenabnahme der organischen Phase durch die Bildung wasserlöslicher Zeretzungsprodukte (u.a. Essigsäure). Es wird daher weniger Uran extrahiert und ein geringerer Gehalt vorgetäuscht. Aus obigem geht hervor, daß Athylazetat bzw. MIBK ohne Zusatz von TBP oder TOPO zur Extraktion der auftretenden Uramengen ausreichen.

Da die Extraktion aus salpetersauren Lösungen erfolgt, war es ferner notwendig, den Einfluß der Säurekonzentration auf die Extraktionsmittel Athylazetat und MIBK zu prüfen. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Meßwerte von der Konzentration der Salpetersäure in der wässrigen Phase (im allgemeinen Aufschlußlösung). Aus der Abbildung geht hervor, daß mit zunehmender Säurekonzentration die Meßwerte abfallen.

MIBK erlaubt die Benutzung höherer Säurekonzentrationen als Athylazetat. Letzteres wird leicht hydrolysiert. Das ist an der Abnahme des Volumens der organischen Phase zu erkennen. Die gebildete Essigsäure kann die Extraktion von Uran durch Komplexbildung stören. Nach längerem Kontakt beider Phasen wird auch MIBK zersetzt.

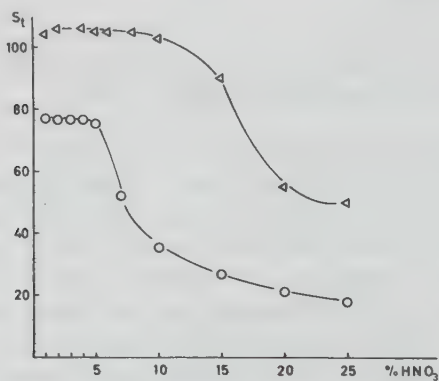


Abb. 3 Abhängigkeit der Meßwerte von der Salpetersäurekonzentration bei der Extraktion von Uranylнитrat mit Athylazetat (O) und MIBK (Δ). Dotierung: 0,4 µg Uran, aus an Aluminiumnitrat gesättigten Lösungen.

Die Isolierung von Uran(VI) aus salpetersaurer Lösung ist vollständiger, wenn die wässrige Phase zusätzlich mit Nitraten versetzt wird. Hierfür wurden Ammoniumnitrat (HECHT, 1942), Eisennitrat (KORKISCH, 1950), Kalziumnitrat (ATHAVALE, 1959) und Aluminiumnitrat (CENTANNI et al, 1956) verwendet. Die Abhängigkeit der Meßwerte von der Konzentration des hier gebrauchten Aluminiumnitrats in der wässrigen Lösung wurde untersucht und ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Es zeigt sich, daß zu geringe Meßwerte registriert werden, wenn die wässrige Phase nicht mit Aluminiumnitrat gesättigt ist. Erst bei Zugabe von etwa 10 Gramm Aluminiumnitrat pro 10 ml Lösungsvolumen ergibt sich Konstanz der Meßwerte.

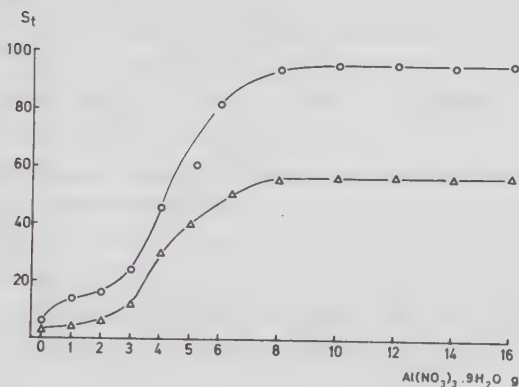


Abb. 4 Abhängigkeit der Meßwerte von der Menge des zugegebenen Aluminiumnitrats. Dotierung: 0,4 μ g Uran. Extraktionsmittel: Athylazetat (Δ), MIBK (O).

Da verschiedene Autoren unterschiedliche Schüttelzeiten für die Extraktion vorsehen, wurde die Abhängigkeit der Meßwerte von der Schüttelzeit untersucht. Jeweils 10 Gramm festes Aluminiumnitrat wurde mit 10 ml wässriger, 3 % salpetersaurer Uranyl-nitratlösung (0,4 μ g Uran) in einem Schüttelrohr versetzt. 10 ml Extraktionsmittel wurden jeweils zugegeben und das Ganze unterschiedliche Zeiten geschüttelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß eine Schüttelzeit von 5 Minuten ausreichend ist, alles Uran aus der wässrigen Phase zu extrahieren.

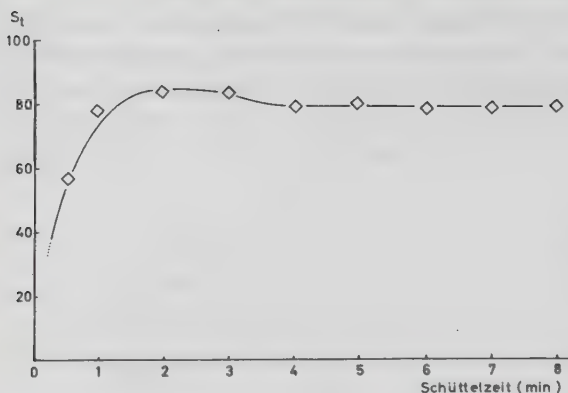


Abb. 5 Abhängigkeit der Meßwerte von der Schüttelzeit.
Dotierung: 0,4 μg Uran. Extraktionsmittel MIBK.

Die Vollständigkeit der Extraktion von Uranmengen bis zu 100 μg aus 10 ml wässriger, mit Aluminiumnitrat gesättigter Lösung kann auf folgende Weise geprüft werden:

- a) Uran wird direkt aus wässriger Eichlösung bestimmt.
- b) Die gleiche Menge der gleichen wässrigen Uraneichlösung wird mit 10 Gramm festem Aluminiumnitrat versetzt und einer Extraktion unterzogen. Anschließend wird das Uran aus diesem Extrakt bestimmt.

Bei Verwendung von MIBK und Äthylazetat weisen Lösungen a) und b) innerhalb der Streuung die gleichen Urangehalte auf. Das bedeutet, daß die Extraktion des Urans weitgehend vollständig ist. Wird ferner eine extrahierte Lösung nochmals extrahiert, so findet man nach der zweiten Extraktion nur noch die Blindwerte im Extrakt.

Zusammenfassend wird die Extraktion des Urans aus der Aufschlußlösung demnach folgendermaßen ausgeführt: In eine dickwandige Glasröhre von ca. 80 ml Volumen werden 10 bis 12 Gramm festes Aluminiumnitrat eingewogen. Die Aufschlußlösung (s.S.30) wird in die Glasröhre überführt und aus einer automatischen Pipette 5 bis 10 ml Extraktionsmittel zugegeben. Nun wird sie mit einem Polyäthylenstopfen verschlossen und 5 Minuten geschüttelt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit einer Pipette und einem Peleusball abgesaugt und in trockenen verschließbaren Reagenzgläsern aufbewahrt.

Die uranhaltige organische Phase wird im allgemeinen direkt verwendet, z.B. zur kolorimetrischen (Dibenzoylmethan, s.S.13) oder fluorimetrischen Bestimmung des Urans. Unter Umständen wird das Uran jedoch mit 5 % Ammoniumkarbonatlösung in eine wässrige Phase zurückgeschüttelt (ATHAVALÉ, 1959), wodurch es von mitextrahiertem Thorium und Zirkon völlig getrennt werden kann (SCHÖNFELD, 1960; s.S. 49 Löscher).

3.3. Herstellung der Schmelze

Schon SLATTERY (1927) erkannte Natriumfluorid als dasjenige Alkalisalz, das durch Uran zur stärksten Fluoreszenz angeregt wird (vgl. NORTHUP, 1945). Wegen seines hohen Schmelzpunktes wurde jedoch nach Gemischen gesucht, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, ohne daß ein zu großer Verlust an Fluoreszenzintensität eintritt. PRICE et al (1953) schlugen ein Gemisch von Natriumfluorid und Natriumkarbonat vor im Verhältnis 9:1, das bei ca. 900° C schmilzt. ADAMS und MAECK (1954) verwendeten ein Gemisch von Natriumfluorid, Natriumkarbonat und Kaliumkarbonat im Verhältnis 1:5:5, das bei ca. 590° C schmilzt. PFEFFER (1957), BOASE und FOREMAN (1961) und SINGER et al (1962-1964) bevorzugten andere Natriumkarbonatgehalte. STARIK et al (1956) untersuchten

Gemische von Natriumfluorid mit Natriumborat, Kaliumhydroxid und Kaliumpyrosulfat im Hinblick auf ihre Schmelzpunkterniedrigung. CENTANNI et al (1956) benutzten ein Gemisch aus Natriumfluorid und Lithiumfluorid im Verhältnis 98:2, das bei ca. 900° C schmilzt. Dieses Gemisch hat vor allem den Vorteil, daß sich die kalten, erstarrten Schmelzkuchen außerordentlich leicht aus den zum Schmelzen benutzten Platintiegeln herauslösen. Ferner ist das Gemisch, im Gegensatz zu Gemischen mit hohen Karbonatgehalten, kaum hygroskopisch, und kann daher ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen aufbewahrt werden.

Um einwandfreie Mischungen zu erhalten, wird in einer Korund-Kugelmühle Natriumfluorid und Lithiumfluorid im berechneten Gewichtsverhältnis sorgfältig nach dem Stufenprinzip gemischt (Mischung I). Dieses Gemisch wird nun portionsweise in großen Platinschalen geschmolzen (PFEFFER, 1957). Es entstehen weiße und durch winzige Eisenmengen schwach bräunlich verfärbte Schmelzkuchen, die in Achatbechern mit Achatkugeln zermahlen werden (Mischung II). Die relativen Standardabweichungen in Prozent (s.S.58) der Mischung I und II sind unterschiedlich und zwar ist die der Mischung I größer. Auch die bräunlich verfärbten Schmelzkuchen ergeben ein rein weißes Pulver. Zwischen der Fluoreszenzintensität der rein weißen und bräunlich verfärbten Schmelzkuchen konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Die aus dem Fluoridgemisch gepressten Tabletten werden in kleine Platinschälchen gebracht (14 mm Durchmesser und 3 mm tief) und mit aliquoten Volumina (0,1 bis 0,4 ml) der uranenthaltenden Extraktionsflüssigkeit dotiert. Das Extraktionsmittel wird mit einer Infrarotlampe verdampft.

PFEIFER und HECHT (1960) verdampfen den uranhaltigen Extrakt auf der leeren Schale und fügen dann Pulver dazu. Findet Diäthyläther als Extraktionsmittel Anwendung, so wird die Platinschale während des Verdampfens des Äthers in eine zweite gestellt. Im Gegensatz zu den von CENTANNI verwendeten Tabletten, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Pulver be-

nutzt, das auf die Platinschalchen gehaut und glatt gestrichen wurde. Die so hergestellten "Tabletten" haben ein wesentlich höheres Aufsaugevermögen als die festgepressten und gestatten daher die Verwendung größerer Volumina uranhaltiger Extraktionsflüssigkeit (Ohne Wiederholung des Verdampfungsvorganges)⁺.

SLATTERY (1926) gab als günstigstes Verhältnis von Uranmengen zu Matrixmenge 1:2000 Mol an. NORTHUP (1945) fand ungefähr den gleichen Wert für höchste Fluoreszenzintensität. PRICE et al (1953) gelang es mit verfeinerten Verfahren das Verhältnis von Uranmenge zu Schmelzfluß auf $1:10^{11}$ Mol zu senken. Mit dem hier benutzten Gerät liegen 0,008 µg Uran pro Tablette schon im linearen Arbeitsbereich (Abb.14). Auf 400 mg Schmelzfluß läßt sich also ein Molverhältnis von Uran zu Matrix von $1:3 \cdot 10^8$ berechnen, wobei die Nachweisgrenze noch um eine Zehnerpotenz tiefer liegt (s.S. 59). Werden nun 0,5 Gramm Gestein aufgeschlossen und ein Urangehalt von 1 ppm angenommen, so bedeutet das bei einem Extraktionsvolumen von 10 ml, von dem wiederum nur 0,4 ml auf den Schmelzfluß gelangen, ein Molverhältnis von Uranmenge zu Matrixmenge von $1:10^8$. Dieses Verhältnis liegt um das 25-fache über der Nachweisgrenze.

Die mit der uranhaltigen Extraktionslösung dotierten Tabletten werden in den Platinschalchen auf einem Brenner geschmolzen. Dieser (Abb.6) wird mit Propan und Druckluft betrieben und liefert Temperaturen bis 1200° C. Zur Luftkompression diente ein elektrisches Gebläse. Dimensionen und prinzipieller Aufbau sind aus der Abbildung ersichtlich und richten sich weitgehend nach den Angaben von CENTANNI. Der mit einem

⁺ Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind keine vorgefertigten NaF/LiF-Tabletten mehr zu erhalten. Die als Notlösung angewendete oben beschriebene Pulvermethode erwies sich jedoch als völlig ausreichend, da die Streuung der Substanzmengen pro "Tablette" in keinem Fall die der kauflichen Tablette überschritt. Sie liegt bei 6 %.

Dehnungsschlitz versehene und aus Schamotte bestehende Kamin sowie der Rost können abgenommen werden. Die aus Megafyrdraht angefertigten Haltestabe des Rostes sind mit Pythagorasrohren verkleidet. Der Rost hat einen Durchmesser von 11,5 cm und erlaubt das gleichzeitige Schmelzen von 28 Proben.

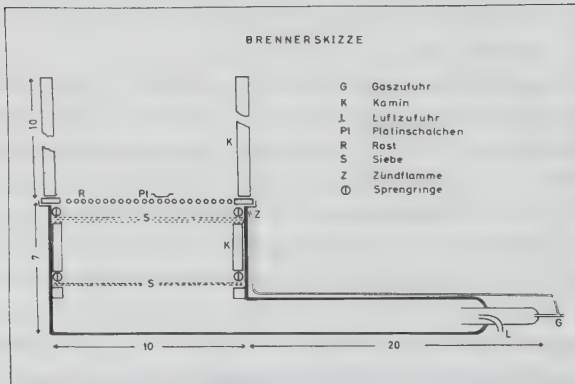


Abb. 6 Brennerskizze

Der Schmelzvorgang wird wie folgt ausgeführt: Zündflamme und Gebläse werden angestellt, der Rost mit den darauf stehenden Platinschälchen und der Kamin aufgesetzt und die Hauptflamme entzündet. Nach 60 Sekunden werden Gaszufuhr und Gebläse gleichzeitig abgestellt. Es ist nicht empfehlenswert, das Gebläse zur Kühlung weiterlaufen zu lassen, da durch das relativ schnelle Abkühlen kleine Oxidteilchen vom Rost und dem obersten Sieb abspringen können. Fallen sie auf die Schmelzkuchen, so sind diese zur Messung unbrauchbar, da Eisen als "quencher" wirkt.

Nach ca. 15 Minuten sind die Schmelzkuchen soweit erkaltet, daß sie gemessen werden können.

Um eventuellen Unterschieden in der Menge der Schmelzmatrix zuvorzukommen, wurde der Einfluß der Matrixmenge auf die Meßwerte untersucht. Je drei Tabletten unterschiedlicher Mengen von Schmelzfluß von 50 bis 800 mg wurden ausgewogen, mit $0,2 \mu\text{g}$ Uran dotiert und nach dem Schmelzen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 wiedergegeben. Aus dieser ist zu erkennen, daß 300 mg Schmelzmasse genügen, um den stetigen Bereich der Meßwerte zu erreichen. Bei den tieferen Meßwerten ist der Tiegelboden nicht völlig von der Schmelzmasse bedeckt. Die gefüllten Platinschälchen enthalten im allgemeinen ca. 400 mg NaF/LiF.

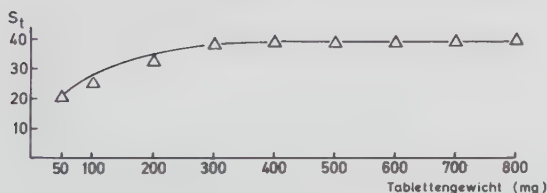


Abb. 7 Abhängigkeit der Meßwerte von der Menge der Schmelzmasse.

Nach dem Schmelzvorgang der vorhergehenden Versuchsreihe wurden die Platinschälchen erneut gewogen. Auf diese Weise wurde der Verdampfungsverlust ermittelt. Die Untersuchung des Verdampfungsverlustes (Abb. 8) ergab, daß bei zunehmen-

der Matrixmasse die verdampfende Menge etwas zurückgeht. Bei Matrixmengen von 400 mg beträgt der Verlust 1 % mit einer relativen Standardabweichung von 25 %, d.h. 4 ± 1 mg. Wird die Matrixmenge auf 800 mg gesteigert, so beträgt der Verlust nur ca. $2,5 \pm 0,5$ mg, entsprechend 0,3 % mit einer relativen Standardabweichung von 20 %. Die Schmelzdauer betrug jeweils 60 Sekunden.

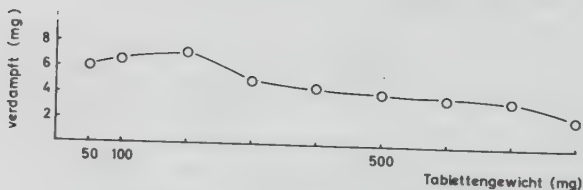


Abb. 8 Abhängigkeit des Verdampfungsverlustes von der Menge der Schmelzmasse.

Der Einfluß der Schmelzdauer auf die Meßergebnisse wurde an Hand der relativen Standardabweichungen in Prozent ermittelt. Es wurden jeweils elf Tabletten mit $0,1 \mu\text{g}$ Uran dotiert. Sie wurden unterschiedliche Zeiten auf dem Brenner belassen, und die relative Standardabweichung der einzelnen Reihen berechnet. Wiederholtes Schmelzen der gleichen Reihe für die gleiche Zeit erhöht die relative Standardabweichung nur geringfügig. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß bei einer Schmelzdauer von 60-70 Sekunden die relative Standardabweichung der Meßwerte am ge-

ringsten ist. Verringert man die Schmelzdauer, so weist noch etwa ein Drittel der Tabletten ungeschmolzene Reste von Matrix auf. Das bedingt die hohe relative Standardabweichung, da noch keine homogene Verteilung des Urans stattgefunden hat. Umgekehrt erhöht sich die relative Standardabweichung der Meßwerte bei Verlängerung der Schmelzdauer. Möglicherweise beruht das darauf, daß das ausströmende Gas-Luft-Gemisch Oxidteilchen von Rost und Sieben reißt, die bei längerem Schmelzen die Proben stärker verunreinigen können. Inwieweit eine Verdampfung der Matrix zu einer relativen Erhöhung der Fluoreszenzintensität führt, wurde nicht untersucht. Um diese Einflüsse auszuschalten, wurde versucht, die Tabletten im elektrischen Ofen zu schmelzen. Es ergab sich jedoch, daß die Schmelzdauer sehr viel länger war und ebenfalls sehr große Streuungen der Meßwerte auftraten.

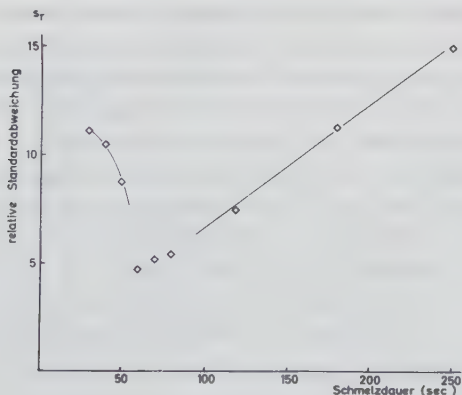


Abb. 9 Abhängigkeit der relativen Standardabweichung der Meßwerte in % von der Schmelzdauer.

Um die Schmelzdauer zu verkürzen, und damit die Möglichkeit der Verunreinigung der Schmelzkuchen herabzusetzen, wurde ein Gemisch, das in Zusammensetzung dem ternären Eutektikum von NaF/LiF/KF entsprach als Schmelzmatrix benutzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 454°C (BERGMAN und DERGUNOV, 1941; THOMA et al, 1959). Das Gemisch benötigt nur 30 Sekunden zur völligen Schmelzung, ist aber äußerst hygroskopisch und ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht zu handhaben. Die Fluoreszenzintensität ist sehr gering, und die erstarrten Schmelzkuchen lösen sich nur schwer von den Tiegelwandungen. Das ternäre Eutektikum NaF/LiF/CaF₂ hat einen Schmelzpunkt von 652°C (BUKHALOVA et al, 1959; THOMA et al, 1959). 40 Sekunden werden zur völligen Schmelzung benötigt. Die erstarrten Schmelzkuchen lösen sich äußerst schwer aus den Tiegelchen. Der Verlust an Fluoreszenzintensität gegenüber NaF/LiF ist ungefähr 30 %.

Ein weiterer Störfaktor scheint in der Diffusion des Urans in das Platin der Tiegelchen zu liegen. Kommen große Uranmengen (100 μg Uran und mehr) auf den Schmelzfluß, so weist der Tiegel nach Auskochen mit 5 % Salpetersäure einen erheblichen Urangehalt auf. Erst nach fünfmaliger Wiederholung des Reinigungsprozesses und jeweilig nachfolgendem Ausschmelzen mit Schmelzfluß wurde die Grundfluoreszenz der Blindproben wieder erreicht. Das Platin, das noch mit Uran verunreinigten Tiegels zeigt bemerkenswerterweise ohne Schmelzfluß eine beträchtliche Fluoreszenz. Es wird angenommen, daß das Uran in das Platin der Tiegel diffundiert und daher nur durch wiederholtes Ausschmelzen mit NaF/LiF-Gemisch schnell entfernt werden kann. Im allgemeinen kommen jedoch nicht mehr als 1 μg Uran als Dotierung auf 0,3 Gramm Schmelzfluß. Das entspräche bei den verwendeten Aufschlußmengen 50 ppm. Bei solchen Uranmengen wurde die Diffusion des Urans in das Platin nicht beobachtet.

3.4. Messung der Fluoreszenz

Der letzte Schritt des Analysenganges besteht im Messen der Fluoreszenz. Das kann visuell oder mit Hilfe eines Fluorimeters, sowohl im Durchlicht als auch im Auflicht, geschehen. Bei den Durchlichtverfahren wird die Schmelzmasse in zwei Platindrahtösen geschmolzen, wobei die eine Schmelzperle mit Probeförderung und die andere mit Eichlösung dotiert wird. Beide Perlen werden dann visuell nebeneinander unter einer Fluoreszenzlampe verglichen. Diese Methode setzt große Handfertigkeit und Erfahrung voraus, und außerdem besteht die Möglichkeit des Auftretens vieler unkontrollierbarer Variablen, wie z.B. Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Dicke der Perlen (ERLENNER et al, 1950) und starkerer Störungen durch Löscheffekte (NORTHUP, 1945).

In neuerer Zeit wird fast ausschließlich die Auflicht-(Reflexions)methode angewandt. Für die Messungen wurde ein Galvanek-Morrison-Fluorimeter der Firma Jarrell-Ash verwendet. Zur Anregung der Fluoreszenz dienen 4-Watt (FT-5 Sylvania Blacklight blue) Fluoreszenzlampen in einem Abstand von ca. 12 mm von der Probe, die mit einem Einschub unter die Lampen gebracht wird. Das Maximum der Erregerstrahlung liegt bei $3550 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen der Erregerstrahlung und der Fluoreszenzstrahlung ist nahezu 0° . Das Maximum der Fluoreszenzstrahlung liegt bei $5600 \text{ \AA}$. Als Detektor dient ein Photomultiplier Typ 931 A mit den zur Uranbestimmung nötigen Filtern. Durch schwarze Lackierung des Einschubs für die Platinschälchen mit den Proben wird Streustrahlung weitgehend verhindert. Ein eingebauter Spannungskonstanthalter kompensiert Schwankungen der Netzspannung. Acht Empfindlichkeitsstufen in Kombination mit vier Dekadenschaltungen ermöglichen einen breiten Meßbereich, der auf einer Skala von 0 - 100 abgelesen werden kann. Störend bemerkbar macht sich das Fehlen von Einstellmarkierungen an der Spannungsfeinregulierung, der Untergrundeinstellung und dem Detektor. Die Elektronik benötigt eine Anwärmzeit von

mindestens einer halben Stunde. Als Zubehör wird für das Gerät auch eine Halterung geliefert, die die Durchleuchtung von Flüssigkeiten erlaubt.

Wird das Gerät ohne Anwarmzeit benutzt, so steigen die Meßwerte in den ersten fünf Minuten zu einem Maximum an und fallen dann langsam zu einem Wert, der nach ungefähr 20 Minuten bis einer halben Stunde konstant bleibt (Abb.10, Tab. 29, s.S.187). Nach weiteren 4 bis 5 Stunden fällt der Meßwert um weitere 1 bis 2 Skalenteile, während die Streuung jedoch konstant bleibt. Aus diesem Grunde wird eine Anwarm/Anlaufzeit von einer halben Stunde empfohlen.

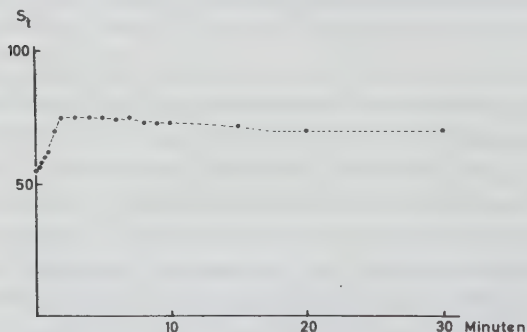


Abb. 10 Meßwerte des Fluorimeters in Abhängigkeit von der Anwarmzeit.

Da die erstarrten Schmelzkuchen eine sehr unterschiedlich ausgebildete Oberfläche aufweisen, wurde untersucht, in welcher Weise die Meßwerte von der Ausbildung der Oberfläche der Schmelzkuchen abhängig sind. An einer Reihe von 20 Tabletten, die mit je 0,01 μg Uran dotiert waren, wurden folgende Messungen ausgeführt:

- a - die leeren Tiegel
- b - trockene, gepreßte Tabletten in den Tiegeln
- c - dieselben, dotiert, geschmolzen
- d - dieselben, umgedreht, glatte Unterseite nach oben
- e - dieselben, grob gepulvert und glatt gestrichen
- f - dieselben, fein gepulvert und glatt gestrichen.

Dabei ergaben sich folgende relativen Standardabweichungen, die in Tabelle 2 zusammengefaßt sind:

Tab. 2

Empfindlichkeit 5

	a	b	c	d	e	f
s_r	1,26	4,46	6,93	5,67	8,50	8,30

Empfindlichkeit 8

	b	c	d	e	f
s_r	3,57	7,89	5,64	6,71	8,94

Hieraus ist zu ersehen, daß die umgedrehten Tabletten (a) die kleinsten relativen Standardabweichungen aufweisen, d.h. glatte definierte Oberflächen ergeben die niedrigsten Streuungen.

3.5. Löscheffekt

Über Löscheffekte gibt es eine umfangreiche und sich zum Teil widersprechende Literatur. Schon NICHOLS und SLATTERY (1926) beobachteten, daß die Anwesenheit gewisser Stoffe

die Fluoreszenz von uranhaltigen Natriumfluoridperlen stark herabsetzte oder völlig auslöschte. STARIK et al (1956 I) untersuchten die Löscheffekte vieler Kationen durch visuelle Beobachtung der Fluoreszenz von Schmelzflußperlen, die in Platindrähtösen gehalten wurden (ebenfalls: STARIK et al, 1956 II; ATHRASHENOK et al, 1956). Ein empfindliches Fluorimeter wurde von SCHÖNFELD et al (1960) bei der Untersuchung von Löscheffekten benutzt.

Alle Ionen oder Kombinationen von Ionen im Schmelzfluß, durch die die Fluoreszenz (bekannter Urangelhalte) vermindert wird, werden als Löscher bezeichnet (PIETSCH, 1956). Der Löscheffekt von zwei Ionen kann im einzelnen sehr klein sein, aber beide zusammen können einen sehr viel größeren Effekt als ihre Summe haben. Der Grad des Löscheffekts wird mit Q bezeichnet. Q ist das Verhältnis zwischen Fluoreszenz mit Löscher zu Fluoreszenz ohne Löscher (ZEBROWSKI und NEWTON, 1946). So läßt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$Q = 100 (1 - \phi)$$

Wird $\phi = 1$, so ist kein Löscheffekt vorhanden. Ist $\phi = 0$, so wird die Fluoreszenz völlig gelöscht, der Löscheffekt ist 100 %. SCHNEIDER (1957) zeigte, daß ϕ proportional der Konzentration des Löschers und unabhängig vom Urangelhalt ist (PRICE et al, 1953; KINDERMAN und NEWTON, 1945). PRICE et al zeigten weiterhin, daß Aluminiumnitrat, als Löscher zugefügt, Uran in den unteren Schichten des Schmelzkuchens aus reinem Natriumfluorid konzentriert und dadurch die Fluoreszenz fast völlig löscht, da bei Reflexionsgeräten nur eine sehr dünne Oberschicht der Schmelze erfaßt wird. JACOBS (1950) fand, daß Löscher ganz allgemein die Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums in Richtung Ultraviolett verschieben haben und daß das 5450 bis 5600 Å Band fast völlig ausgelöscht wurde. Er weist darauf hin, daß somit bei dem Gebrauch eines Geräts ohne enge Bandfilter sogar hohe Urangelhalte bei der Anwesenheit von Löschern vorgetäuscht werden können. FIOLETOVA (1957) zeigte, daß

der Löschefrekt zehnmal schneller mit der Konzentration abnimmt als die Fluoreszenzintensität. Darauf beruht die Methode der "Verdünnung" von ASTHRASHENOK (1956) und STARIK (1956), die die Löscher nicht abtrennen, sondern die Aufschlußlösung genügend verdünnen, so daß die Konzentration der Löscher so weit fällt, daß sie nicht mehr wirksam werden. Eine andere Methode den Löschefrekt zu eliminieren, besteht in dem Zugabeverfahren (spiking) (PRICE et al, 1953). Es wird hiermit angenommen, daß die Fluoreszenz von zugegebenem Uran im gleichen Maße wie die Fluoreszenz des ursprünglich im Schmelzfluß enthaltene Uran, gelöscht wird. Durch Vergleich der respektiven Meßwerte kann der Löschefrekt und damit der Urangehalt berechnet werden. Nach PRICE muß jedoch die zugegebene Menge Uran mindestens zehnmal so groß sein, wie die ursprüngliche Urankonzentration in der Probe.

In der vorliegenden Arbeit brauchten Löschefeffekte kaum berücksichtigt zu werden, da eine annähernd vollständige Isolierung des Urans vorgenommen wurde. Nur der Löschefrekt von Chrom wurde kurz untersucht, da gewisse Eichproben durch Mischung von Pechblende und Dunit hergestellt werden. In letzteren können bedeutende Mengen von Chromit auftreten. Es wurde festgestellt, daß Chromit kaum von dem Aufschlußgemisch aus Flußsaure und Perchlorsäure angegriffen wird und daher nicht oder in nur unbedeutenden Mengen in die Aufschlußlösung gelangt. Cr (III) wird ferner aus mit Aluminiumnitrat gesättigter, salpetersaurer Lösung nur zu 0,053 % extrahiert (FRANCOIS, 1958; EBERLE und LERNER, 1957). Werden Tabletten von NaF/LiF, die mit 0,1 µg Uran dotiert sind, 0,1 mg Chrom (III) zugefugt, so wird die Fluoreszenz um 43 % gelöscht. Werden der gleichen Menge Uran 0,05 mg Chrom (VI) zugesetzt, so verschwindet die Fluoreszenz völlig.

Schmelzflüsse, die durch Zunder (Eisenoxid) beim Schmelzen mehr oder weniger stark verfärbt wurden, wiesen beträchtliche Löschefeffekte auf. Solche Schmelzflüsse wurden von

vornherein verworfen und nicht zur Untersuchung herangezogen. Von einer quantitativen Bestimmung des Eisens und seines Löscheffekts wurde abgesehen.

Die Fluoreszenz von Cer, Niob und Tantal (NORTHUP, 1945) in Alkalisalzschmelzflüssen, kann höhere Urangehalte vortäuschen. Diese Fluoreszenz erfolgt jedoch mit Wellenlängen, die in modernen Geräten ausgefiltert werden können (PRICE). Berrylliumsalze können unter Umständen auch fluoreszieren, werden aber unter den angegebenen Bedingungen nicht mitextrahiert (WHITE and LOWE, 1941).

KOLTHOFF und ELBING (1962) zitieren eine persönliche Mitteilung CENTANNIS (1956) worin die Werte für ϕ tabellarisch zusammengestellt sind. Bei dem Vergleich der Störanfälligkeit von Schmelzen hohen Karbonatgehalts mit NaF/LiF- oder reinen NaF-Schmelzen kam er zu dem Ergebnis, daß erstere viel stärker von Löschern beeinflusst werden.

3.6. Eichung

Zur Herstellung einer Standardlösung, die 100 µg Uran pro ml enthält, wurden 0,0891 Gramm Uranylazetat p.a. (Merck) in 500 ml destilliertem Wasser gelöst, (Abb.11. A). Durch sukzessive Verdünnung konnten Standardlösungen anderer Konzentrationen erhalten werden. Da Uranylazetat theoretisch 3 Mol Wasser enthält, und überprüft werden sollte, ob der tatsächliche Urangehalt mit dem berechneten Wert übereinstimmt, wurde durch Versetzen von Uranylazetatlösung mit Natronlauge Natriumdiuranat gefällt, bei 600° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und eine definierte Menge davon in verdünnter Salpetersäure gelöst. Aus der so erhaltenen Lösung von Uranylнитrat wurden ähnliche Standards wie oben aus Uranylazetat hergestellt (Abb.11. O). Die beiden Eichkurven fallen zusammen (Abb.11). Aus der Abbildung geht auch hervor, daß Natriumfluorid/Lithiumfluorid Gemische eine gewisse Grundfluoreszenz zeigen (vgl.Tab.30, Seite 188).

Die Methode der Bestimmung eines unbekannten Urangehalts ist aus Abb.12 ersichtlich. Mindestens zwei Eichproben (O) werden mitgemessen. Die Meßwerte der Eichlösungen sollten nach Möglichkeit den Meßwert der unbekannten Probe (Δ) einschachteln. Ist ein Meßwert zu erwarten, der sehr nahe dem Blindwert des Verfahrens liegt, so wird das Eichzugabeverfahren benutzt. Bei diesem Verfahren wird die Probe zusätzlich mit einer bekannten Menge von Uran dotiert, so daß sich ein höherer Meßwert ergibt. Es ist jedoch empfehlenswert, die unbekannte Probe mit unterschiedlichen zusätzlichen Uranmengen zu dotieren, so daß (Abb.13) eine der Eichgeraden parallele Linie (Gesteins- plus Eichlösung) entsteht. Über die möglichen Fehlerquellen des Eichzugabeverfahrens berichteten EHRLICH und GERBATSCH (1965).

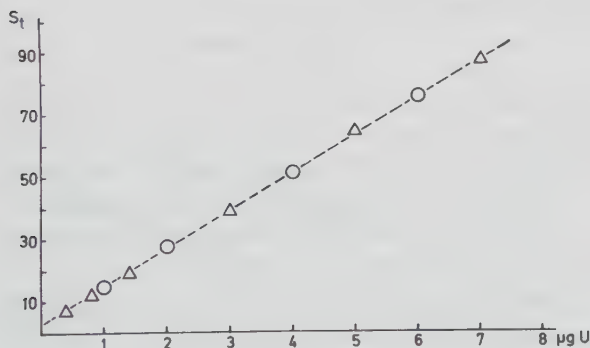


Abb. 11 Vergleich von Eichlösungen aus Uranylnitrat (Δ) aus Uranylazetat und von Uranylnitrat aus Natriumdiuranat (O).

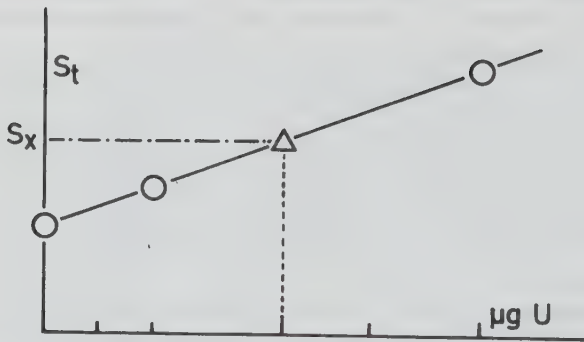


Abb. 12 Bestimmung eines unbekannten Urangehalts (Δ).
Eichlösung (O).

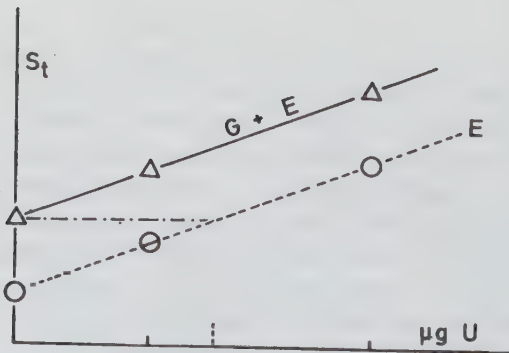


Abb. 13 Bestimmung eines unbekannten Urangehalts mit dem
Eichzugabeverfahren. Eichlösung (O), Gesteins-
plus Eichlösung (Δ), siehe Text, Seite 53.

Um den Arbeitsbereich des Geräts festzulegen, wurden Schmelzkuchen mit einem Urangehalt von 0,001 bis 10000 μg Uran pro Tablette hergestellt. Die Meßwerte sind in Abb.14 a und b wiedergegeben. Aus Abbildung 14 a ist ersichtlich, daß die fluorimetrische Methode nur zur Bestimmung geringer Urankonzentrationen geeignet ist, während Abb.14 b deutlich die Linearität der Meßkurve zwischen 0,01 und 100 μg Uran pro Tablette zeigt. Schon SANDELL (1950 wies darauf hin, daß die Kurve (vgl.Abb.14 a) mit wachsendem Gehalt an fluoreszierendem Stoff stark abfällt. SLATTERY (1927) (s.S.41) erwähnte, daß die höchste Fluoreszenz von NaF Perlen bei einem Molverhältnis von Schmelzfluß zu Uran von 2000:1 erreicht wird. Die höchsten Werte der Fluoreszenz liegen etwa zwischen 300 und 500 μg Uran pro Tablette. Da 400 mg Schmelzfluß benutzt wird, ist das Uran zu Schmelzfluß Verhältnis ungefähr 1:1000.

Tabletten mit einem Urangehalt von über 200 μg weisen eine deutliche Gelb- bis Orangefärbung der sonst rein weißen Schmelzflüsse auf. Es wurde vermutet, daß die Orangefärbung auf die Bildung von Natriumdiuranat zurückzuführen ist. Der Nachweis dieser Verbindung gelang röntgenographisch am Rückstand der in Wasser gelösten Fluoridschmelzflüsse. Natriumdiuranat allein zeigt die gleiche Fluoreszenzintensität wie ungeschmolzenes NaF/LiF Pulver. NEUHAUS und RECKER (1959) fanden ebenfalls Natriumdiuranat in NaF-Schmelzen.

Bei Urankonzentrationen, die größer als 2000 μg Uran pro Tablette sind, erscheinen nach dem Schmelzen schwarze Flecken in einer tieforangefarbenen Matrix. Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um die Bildung von U_3O_8 handelt, was jedoch mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht nachgewiesen werden konnte.

Um einen Vergleich der fluorimetrisch bestimmten Urangehalte mit den auf γ -radiometrischem Wege zu erhalten, anzustellen, wurden 100 von BARTHEL (1964, 1966) γ -radiometrisch untersuchten (s.S.15) Proben von Malsburger Granit, fluori-

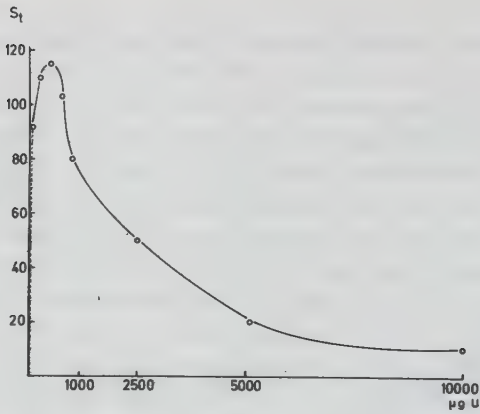


Abb. 14 a Arbeitsbereich des Fluorimeters

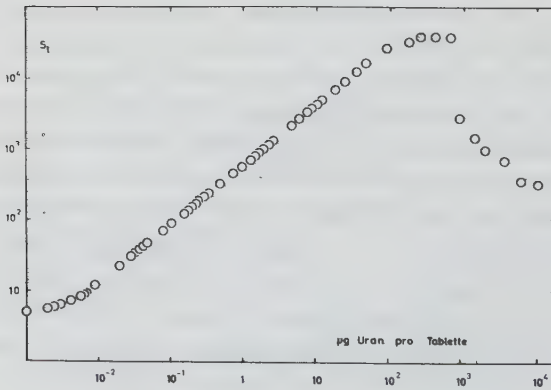


Abb. 14 b Arbeitsbereich des Fluorimeters

metrisch untersucht. Zum Vergleich wurde die vorher erwähnte Probe (s.S.58) MG 20 e benutzt. 101 fluorimetrische Bestimmungen des Urangehalts dieser Probe ergaben einen Wert von $5,95 \pm 0,85$ ppm Uran. Das entspricht einer relativen Standardabweichung von 13,98 %. Ein Urangehalt von 6,0 ppm wurde für den Vergleich angesetzt, was einem relativen Fehler von 1 % entspricht. Damit die Richtung der Ausgleichsgeraden (Abb.15) deutlicher zum Ausdruck kam, wurden ferner einige Proben mit wesentlich höherem Urangehalt angefertigt. Durch Mischung natürlicher Pechblende (Joachimsthal) mit Quarz, wurde eine Reihe von Eichproben hergestellt, deren Urangehalt γ -radiometrisch und fluorimetrisch ermittelt wurde. GOPALAN und VENKATASUBRAMIAN (1965) wie auch ROSHOLT (1954-1958) verwiesen auf die Gefahren des radioaktiven Ungleichgewichts bei der Verwendung synthetischer Eichproben.

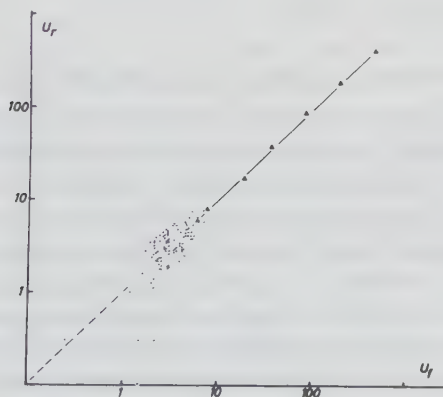


Abb. 15 Vergleich zwischen fluorimetrischen (U_f) und γ -radiometrischen (U) Werten von 100 Proben des Malsburger Granits. Synthetische Eichproben ($\blacktriangle$).

3.7. Reproduzierbarkeit der fluorimetrischen Methode

Die statistischen Rechenwerte, die von den verschiedenen Autoren zur Charakterisierung von Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ihrer Messungen herangezogen werden, entsprechen sich im allgemeinen nicht. Infolgedessen ist es etwas unständlich, erzielte Resultate miteinander zu vergleichen (KAISER und SPECKER, 1956). Hier wurden folgende Begriffe benutzt:

N = Anzahl der Messungen

$\bar{x}$ = Mittelwert der Einzelmessungen = arithmetisches Mittel

δ_i = $x_i - \bar{x}$ = Abweichung der Messung vom Mittelwert

s = Standardabweichung = $\sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{N - 1}}$

s_r = relative Standardabweichung in Prozent = $100 s / \bar{x} \%$.

$\underline{x}$ = Nachweisgrenze, definiert auf Seite 24.

Um die Reproduzierbarkeit der Methode zu überprüfen, wurde ein Gestein, Malsburger Granit aus dem Steinbruch Dörfflinger, bezeichnet als MG 20 e, als Standard gewählt. In zehn Platinschalen wurde eine Gesamtmenge von 5,0009 Gramm der Probe aufgeschlossen, (jeweils etwa 0,5 Gramm). Da es sehr viel länger dauert, größere Gesteinsmengen aufzuschließen, war es zweckmäßiger, die Probe in viele kleine Mengen vor dem Aufschluß aufzuteilen und getrennt aufzuschließen. Die Rückstände wurden in je 9 ml 2,5 %-iger Salpetersäure gelöst, die Lösungen vereint und mit destilliertem Wasser auf 100 ml Volumen aufgefüllt. In zehn Extraktionsröhren wurden nunmehr je 12 Gramm festes Aluminiumnitrat eingewogen und mit je 5 ml der Aufschlußlösung versetzt. Jeder Röhre wurde zusätzlich 5 ml Wasser beigelegt. Nach weiterem Zusatz von 10 ml Extraktionsmittel (Äthylazetat) wurden die Röhren verschlossen und 5 Minuten geschüttelt. Nach Phasentrennung wurde das Extraktionsmittel abgesaugt und jeweils in trockenen,

von 1 bis 10 nummerierten Reagenzgläsern aufbewahrt. Je zwei Tabletten wurden mit je 0,1 ml Extrakt dotiert, so daß die zehn Lösungen 20 dotierte Tabletten ergaben. Daneben wurden zwei Blindproben hergestellt (d.h. der gleiche Vorgang wie zur Uranextraktion - 10 ml destilliertes Wasser, 12 Gramm festes Aluminiumnitrat mit 10 ml Extraktionsmittel behandelt). Alle 22 Tabletten wurden nun auf dem oben beschriebenen Brenner in einem "Brand" geschmolzen. Nach neunmaliger Wiederholung entstehen auf diese Weise die Brände A bis J. Die Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben, wobei Spalten die Brände und Zeilen die Probennummer, also Reagenzgläser darstellen.

Die Tabelle zeigt, daß die relative Standardabweichung s_r innerhalb ein und desselben Brandes zwischen 10,4 % (Brand C) und 3,3 % (Brand I) schwankt, und daß der Mittelwert der relativen Standardabweichung 6,6 % beträgt. Werden im Gegensatz hierzu jedoch die gleichen Berechnungen für die einzelnen Proben, aber aus den verschiedenen Bränden, also horizontal, angestellt, so zeigt sich, daß die relativen Standardabweichungen größer sind und zwischen 11,4 % (Probe 9) und 5,2 % (Probe 3) schwanken. Der Mittelwert dieser Abweichung beträgt 7,8 %. Aus diesem Grunde werden Standard und Blindproben bei jedem Brande mitgeschmolzen und somit jeder Brand als solcher geeicht. Aus den Blindwerten kann ferner die Nachweisgrenze berechnet werden. Sie ergibt sich als 0,0014 μg Uran pro Schmelzkuchen. Dies entspricht 0,075 ppm bei 0,5 Gramm Aufschluß, 10 ml Extraktionsvolumen und 0,01 ml Dotierung. Durch Anreicherung können kleinere Urangehalte bestimmt werden, jedoch bleibt die Nachweisgrenze dieselbe.

Es wird in der Literatur (CENTANNI, PRICE, VOZELLA, u.a.) darauf hingewiesen, daß es nicht ratsam ist, eine allgemeingültige Eichkurve aufzustellen, die aus verschiedenen Bränden hervorgeht. Wie oben gezeigt, sind die Standardabweichungen größer. Um zu untersuchen, wie groß sie sind, wurden die

Tab. 3

Probe	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	$\bar{x}$	s_r
1	31	33	42	33	33	35	34	38	39	36	35,0	7,9
	34	34	36	33	35	32	32	38	38	35		
2	34	34	31	32	31	33	31	37	39	37	35,2	8,6
	35	35	38	38	33	33	35	39	39	35		
3	33	34	35	33	33	36	33	38	38	36	35,0	5,2
	34	35	34	34	35	36	33	38	38	34		
4	30	36	32	32	34	31	37	37	38	35	34,4	7,3
	31	34	33	33	37	33	36	38	37	35		
5	39	37	40	40	37	35	33	40	41	38	36,7	7,6
	34	35	33	34	35	36	33	39	40	36		
6	33	31	32	33	32	32	33	36	36	33	32,8	6,7
	30	32	31	33	31	31	30	34	39	34		
7	30	31	31	31	30	31	33	34	36	33	33,8	7,9
	35	35	36	37	34	36	32	36	40	34		
8	33	33	32	33	30	32	33	39	38	35	33,8	7,5
	32	32	34	35	32	30	34	37	37	36		
9	28	31	30	33	32	33	32	35	39	37	34,1	11,4
	30	33	31	32	32	35	43	39	38	39		
10	34	35	40	38	38	33	32	35	39	37	35,0	7,8
	33	34	33	37	31	30	35	34	38	34		
Blind-	12	12	12	13	12	12	12	13	12	11	$\bar{s}_r = 7,8$	
wert	12	12	12	13	12	12	13	12	12	11		
$\bar{x}$	32,6	33,7	34,2	34,2	33,2	33,5	33,6	37,1	38,4	35,4		
s_r	7,6	5,0	10,4	7,3	7,0	7,7	8,1	5,3	3,3	4,5		

Standardabweichungen aller Eichproben und Blindwerte, die während sechs Monaten anfielen, berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tab. 4

N	33	92	223	124	107	109	12	12	101
E	0,02	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,30	MG 20 e
s	1,8	3,0	6,1	9,7	11,4	14,2	17,3	19,0	9,5
s _r	8,1	9,9	13,4	13,4	12,2	12,5	11,6	9,7	13,98

Hierbei ist N die Anzahl der Messungen, E die Konzentration der Eichsubstanz Uran in μg pro Tablette, s die Standardabweichung und s_r die relative Standardabweichung in Prozent. Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß eine allgemein gültige Eichkurve wohl aufgestellt werden kann, der Meßwert ist dann jedoch mit einem mittleren relativen Fehler von ca. 12 % behaftet, da die s_r Werte zwischen 8 und 14 % schwanken. Das ist jedoch doppelt so viel wie die höchste relative Standardabweichung innerhalb ein und desselben Brandes. Es wurde somit folgende Arbeitsweise benutzt:

- a) Etwa 0,5 Gramm des fein gepulverten Gesteins wird in eine 30 ml Platinschale mit Rührstäbchen eingewogen, mit 2 ml Wasser angefeuchtet und mit 0,5 bis 2 ml Perchlorsäure versetzt. Hierauf werden 10 ml Flußsäure zugegeben und der Inhalt der Schale langsam bei ungefähr 150-200° C auf dem Sandbad zur Trockene eingedampft. Im Endstadium ist Rühren empfehlenswert, da sonst Verluste durch Verspritzen auftreten können. Dieser Vorgang wird wiederholt.
- b) Der meist bräunliche Rückstand wird mit 3 bis 5 ml konzentrierter Salpetersäure zweimal abgeraucht. Nur wenige Mineralien widerstehen diesem Verfahren. Ist jedoch viel unzersetzter Rückstand vorhanden, so muß dieser separat im Platintiegel auf konventionelle Art mit

Natriumkarbonat oder anders aufgeschlossen werden und das Uran wie unten aus der hieraus präparierten Lösung bestimmt werden.

- c) Der kristalline braune Rückstand wird nun mit 5 ml 5 %-iger Salpetersäure versetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, oder kürzere Zeit; sobald die Lösung klar ist, wird sie in ein Schüttelglas, 12 cm hoch und 3 cm Durchmesser, überführt, in dem sich schon 12 Gramm festes Aluminiumnitrat befinden. Die Platinschale wird noch zweimal mit je 2,5 ml destilliertem Wasser ausgespült und das Spülwasser jeweils der ursprünglichen 5 ml Lösung zugegeben.
- d) Die 10 ml Aufschlußlösung wird nun mit 10 ml MIBK behandelt, indem die beiden Flüssigkeiten 4 bis 5 Minuten zusammen geschüttelt werden.
- e) Sobald sich die Phasen getrennt haben, wird die obere MIBK-phase mittels eines Peleusballs und einer Pipette abgesaugt und in trockene saubere verschließbare Reagenzgläser überführt.
- f) 0,1 bis 0,4 ml des MIBK-Uranextrakts werden nun mit einer Pipette auf 0,3 bis 0,4 Gramm Pulver der Schmelzmatrix getropft, die sich in kleinen Platinschälchen von ca. 0,4 ml Volumen befindet.
- g) Die so dotierten Schälchen werden unter einer Infrarotlampe getrocknet, auf den Rost des Brenners gestellt und 60 Sekunden erhitzt bis zur völligen Schmelzung.
- h) Die erkalteten Schmelzkuchen werden mit dem Fluorimeter gemessen.

4. Geochemie des Urans

4.1. Uran in der magmatischen Abfolge

Legt man Berechnungen über den Wärmehaushalt der Erde (BIRCH, 1954) die heute bekannte Häufigkeitsverteilung der radioaktiven Elemente im Sial zu Grunde, so zeigt sich, daß durch den radioaktiven Zerfall im Sial allein genug Wärme frei wird, um den Wärmeverlust der Erde auszugleichen. Ein abnehmendes Konzentrationsgefälle der radioaktiven Stoffe nach den tieferen Schalen der Erde kann hierfür als Erklärung dienen. Solch eine Abnahme der Radioaktivität in der Tiefe wird von allen bisherigen geochemischen Untersuchungen bestätigt.

Im Laufe der Differentiation von ultrabasischen zu granitischen Gesteinen zeigt sich eine etwa hundertfache Anreicherung des Urans in den sauren Endgliedern der Reihe. Die Mittelwerte der Urangelhalte für ultrabasische Gesteine liegen bei 0,03 ppm Uran und bei Graniten bei 4 ppm Uran. Da die vollständige Reihe einer Differentiationsserie nirgends aufgeschlossen ist, muß man sich bei Untersuchungen in dieser Hinsicht im allgemeinen mit Teilserien begnügen.

Solche Magmenreihen wurden verschiedentlich untersucht. EVANS und GOODMAN (1941) untersuchten eine große Anzahl verschiedenster Gesteine aus allen Teilen der Vereinigten Staaten. Sie stellten im Mittel eine ungefähr dreifache Anreicherung des Urans innerhalb einer Serie von Gabbro mit 0,96 ppm über Diorite mit 1,4 ppm bis zu Graniten mit 3,0 ppm Uran fest. BILLINGS und KEEVIL (1946) fanden den gleichen Anreicherungsfaktor bei der Untersuchung von vier paleozoischen Batholithen in New Hampshire, die ein ähnliches Differentiationsverhalten von Gabbro über Diorite und Tonalite zu Graniten zeigten. SENFTLE und KEEVIL (1947), verglichen die Thorium zu Uran Verhältnisse in Bezug auf Bleiglanzgänge und deren Genese. Dabei wurden auch Dif-

ferentiationsreihen von Gabbro über Diorit bis Granit untersucht, wobei Gabbro 1 ppm Uran und Granite 4 ppm Uran enthielten. DAVIS (1947) und DAVIS und HESS (1949) beschäftigten sich hauptsächlich mit dem Radiumgehalt von Ultrabasiten, ziehen aber zum Vergleich auch saure Gesteine heran. Sie bestimmten einen Mittelwert des Urangehalts für Granite von 3 ppm, Diorite 1,5 ppm, Gabbro 0,6 ppm und ultrabasische Gesteine von 0,03 ppm Uran.

LARSEN und KEEVIL (1947), LARSEN, PHAIR et al (1956) und LARSEN, GOTTFRIED et al (1956, 1958) untersuchten die Radioaktivität zahlreicher Gesteine unterschiedlicher Herkunft. Besonders aber die des South California Batholith, der in Bezug auf den Chemismus der Hauptelemente schon von NOCKOLDS and ALLEN (1953, 1954) genau untersucht worden war. Eine Differentiation von alten Gabbros über jüngere Tonalite und Granodiorite reicht bis zu jüngsten Graniten. Der Kieselsäuregehalt dieser Serie steigt von ungefähr 40 % bei den gabbroiden Gliedern der Differentiation bis zu ca. 75 % bei den Graniten. Gleichzeitig steigt der Kaliumgehalt von 1 % auf 5 % K_2O , während die Gehalte von Kalzium und Magnesium von 8 % auf 1 % (CaO) und 5 % auf 1 % (MgO) abnehmen. Wird die α -Aktivität in dasselbe Variationsdiagramm eingetragen, so ist ein deutlicher Anstieg der Aktivität von den basischen nach den sauren Gesteinen der Differentiationsserie zu sehen. Da im allgemeinen das Thorium:Uran Verhältnis innerhalb einer Reihe als relativ konstant angenommen werden kann, spiegelt der Anstieg der α -Aktivität eine Anreicherung des Urans wider.

INGHAM und KEEVIL (1951) untersuchten die α -Strahlung des Elzivier Batholithen in Kanada. Sie stellen eine Zunahme der Aktivität von den basischen Gabbros bis zu sauren Graniten fest. Da das Verhältnis Thorium zu Uran innerhalb der Serie als konstant angenommen wird, entspricht die Verstärkung der α -Strahlung einer Urananreicherung. Die Serie besteht aus einer Gabbro, Diorit, Syenit, Granit-Reihe und wird noch näher besprochen werden. COULOMB et al (1958)

untersuchten den Granit von Rostrenen in der Bretagne und fanden, daß höhere Kaligehalte nicht höheren Urangelhalten entsprechen. COULOMB (1959) untersuchte drei weitere Plutone in Frankreich und den Elbema Granit im Hoggar Massif. In keinem der vier Fälle kann er eine wesentliche Parallelität zwischen Kali- und Urangelhalten feststellen.

ABRAMOVITCH (1959) widmete sich der Verteilung von Uran und Thorium in den Intrusivgesteinen im zentralen und westlichen Tuva. Er untersuchte eine Vielzahl von ca. 450 Proben, denen Einzelvorkommen und auch Differentiationsreihen von Gesteinen unterschiedlicher Typen von Ultrabasiten bis zu Graniten angehören. Für die Ultrabasite von Aktovrak und die Pyroxenite und Serpentinite von Akkhem, von denen 6 bzw. 13 Proben zur Bestimmung gelangten, fand er einen Mittelwert von jeweils unter 1 ppm Uran. Die Differentiationsreihe von Tannu-ola, deren Gesteine von Gabbro über Diorite bis zu Tonalitgraniten reichen, zeigen eine Anreicherung von 1 ppm (Gabbro), über 1,2 ppm (Diorite) bis zu 2,6 ppm Uran für die Tonalitgranite. Die in der Nähe anstehenden Granite von Chingekat enthalten im Mittel 3,3 ppm Uran. Zwei weitere Teildifferentiationsreihen aus Khovaksin bestehen aus Diabasporphyren (1,8 ppm) und Graniten (2,1 ppm); und daneben Gabbrodioriten (1,5 ppm), Quarzporphyren (2,7 ppm) und Mikroklinisyeniten (4 ppm). Die Granite von Khovaksin haben einen mittleren Urangelhalt von 3,0 ppm Uran und die von Yustyd 8,7 ppm Uran. Eine Urananreicherung im Sinne von basisch nach sauer erscheint bewiesen.

WHITFIELD et al (1959) konnten an Hand der Untersuchung einer Vielzahl von Gesteinen (47) granitischen Typs ebenfalls eine ständige Anreicherung von Uran in den später gebildeten saureren Endgliedern beweisen. In dem Granodiorit des Bucks Pluton der northern Sierra Nevada fanden sie 1,5 ppm Uran für die basischen Teile und 1,7 ppm Uran für die sauren Teile des Massivs. Am Enchanted Rock Batho-

lith, Texas stellten sie eine Reihe von Urangelhalten fest, die von 2,0 ppm über 3,8 ppm zu 3,9 ppm in der Differentiationsabfolge reicht. Am Cathedral Peak, Mount Whitney fanden sie 4,5 ppm Uran während drei der Yosemite Gruppe 8,3 ppm Uran enthielt. Am Idaho Batholith stellten sie eine Anreicherung vom Kern 0,6 ppm zum Rand mit 4,6 ppm Uran fest, fanden jedoch auch Proben, die nur 0,8 ppm enthielten und vom Rand stammten. Am Pikes Peak Colorado Front Range wurde nur 0,9 ppm Uran aufgefunden, während die sauren Differentiate am Boulder Creek Granit 3,9 ppm Uran enthielten. Am Maryville Stock ließ sich im Kerngebiet 1,6 ppm Uran nachweisen, wogegen der Rand, durch Entkieselung durch Dolomit nur 1,1 ppm Uran aufwies. Diese Arbeit stellt einen Versuch dar, den Uran-(und Thorium) Gehalt verschiedener Granite mit petrogenetischen Faktoren zu korrelieren. Sie trugen ihre Ergebnisse gegen die von SHAND (1947) vorgeschlagenen Parameter auf, also gegen das Kalifeldspat/Plagioklas-Verhältnis, den Kaligehalt, den Kieselsäuregehalt u.s.w. Im allgemeinen konnten nur sehr grobe Übereinstimmungen in weiten Grenzen gefunden werden. Wahrscheinlich reicht das Analysenmaterial von 47 Proben granitischer Gesteine nicht aus, um eindeutige Aussagen machen zu können. Genauere Untersuchungen an einem Pluton scheinen mehr Erfolg zu versprechen.

ROGERS und RAGLAND (1961) untersuchten ebenfalls den South California Batholith und stellten Werte kleiner als 1 ppm Uran bis 5,5 ppm Uran in Differentiationsserien von Gabbro zu leukokraten Graniten fest. Sie verglichen diese Anreicherung mit der am White Mountain (New Hampshire). Letztere ist stärker differenziert von 0,5 ppm Uran für Gabbros bis zu 14 ppm Uran bei Biotitgraniten.

BARANOV und DU LIEH TIEN (1961) zeigten, daß eine Anreicherung des Urans bei der progressiven Differentiation der Gesteine des Kyzeltan Massifs in Khazakhstan ebenfalls stattfand. Die Gesteine bestehen größtenteils aus leukokraten Graniten, die sich mineralogisch und chemisch kaum unter-

scheiden, die jedoch nach ihrer unterschiedlichen Textur in drei Phasen der Intrusion eingeteilt werden können. Hierbei kann die mittlere Phase wiederum in zwei Generationen geteilt werden. Die dritte Phase besteht hauptsächlich aus Ganggraniten, Apliten und Pegmatiten. Die Urangehalte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Tab. 5

Phase	I	IIa	IIb	III Ganggranit, Aplit, Pegmatit
Uran (ppm)	5,1	7,2	8,1	5,9 17,1 54

Während in den Gesteinen der Phasen I und II nur eine Anreicherung von 2 bis 3 ppm Uran gefunden wurde, wiesen die Gangdifferentiate eine bedeutend größere Anreicherung in den jüngsten und säuersten Endgliedern auf.

BUTLER (1961) untersuchte das Thorium/Uran-Verhältnis an Hand der Differentiationsserie des White Mountain Plutons in New Hampshire. Hier steht eine Reihe von Gesteinen an, die von Gabbro (ca. 1 ppm Uran) über verschiedene Zwischenglieder von Monzoniten und Syeniten (1 bis 4 ppm Uran) bis zu Hornblende Graniten (2,5 bis 10 ppm Uran) und Biotitgraniten (4 bis 25 ppm Uran) reicht. Eine deutliche Anreicherung des Urans von den basischen zu den sauren Gliedern der Gesteine kann also festgestellt werden.

Eine Alkali-Gesteinsreihe wurde von GOTTFRIED et al (1962) aus Texas und Virginia beschrieben. Die Gesteine reichen von Pikriten über Teschenite bis zu Nephelinsyeniten, wobei der Kieselsäuregehalt von ca. 45 % bis 60 % variiert. Im selben Maße nimmt der Urangehalt zu, von ca. 2 ppm bei den Pikriten bis ca. 10 bis 20 ppm bei den Nephelinsyeniten, während die Teschenite mit 3 bis 11 ppm Uran eine Mittelstellung einnehmen.

KRYLOW (1958) untersuchte einige Gesteinsserien im Tianshan und Zentralasien auf ihren Urangehalt und fand, daß jüngere

Granite höheren Kieselsäuregehalts als ältere kiesel-säureärmere Granite unterschiedliche Urangehalte aufweisen. Die älteren Granite enthielten im Mittelwert 3,9 ppm Uran und die jüngeren ca. 6,0 ppm Uran, gleichzeitig erhöhte sich der Kaligehalt von 3,4 auf 4,0 %.

Das geochemische Verhalten des Urans wurde von TAUSON et al (1956) an Gesteinen des Susamyr Batholithen im zentralen Tienshan untersucht. Dabei wurde nicht nur das resektive Alter und der unterschiedliche Differentiationsgrad berücksichtigt, sondern auch die geographische Verteilung der Gesteine im Hinblick auf eventuelles Mitwirken des Nebengesteins. Die allgemeine Tendenz ist die Anreicherung des Urans von gabbroiden und dioritischen Gesteinen (ca. 1,0 ppm Uran) über verschiedene Phasen von Granodioriten (ca. 2,5 bis 5 ppm Uran) bis zu leukokraten Graniten und Apliten (4,1 bis 7,9 ppm Uran). Bei der weiteren Untersuchung eines anderen Teils desselben (Susamyr) Batholithen kamen LEONOVA und BALASHOW (1963) zu dem Ergebnis, daß mit fortschreitender Differentiation der Urangehalt der älteren mafischen Gesteine der Serie bis zu jüngeren sauren Gesteinen zunimmt. Sie beschrieben eine Differentiationsreihe von Gabbrodioriten (1 bis 2 ppm) über Granodiorite (2 bis 4,5 ppm), Granite (2,5 bis 7 ppm) zu Aplitgraniten (5 bis 15 ppm) Uran. Dagegen konnten LEONOVA et al (1961) an einem intrusiven Komplex, dem Ksyl-Ompal Massif im Tienshan, keine Anreicherung von Uran in der Differentiationsreihe von alten Syeniten bis zu jungen Alaskitgraniten feststellen.

LARSEN und PHAIR (1956) untersuchten zwei kalireiche Magmenserien in Montana. Hohe Kalium- und Kalziumgehalte mit wenig Natrium und sehr wenig Kieselsäure kennzeichnen diese beiden Serien, die Highwood Mountain Serie und die Bearpaw Mountain Serie. Die Differentiation verläuft von Biotit-Apatit-Pyroxeniten (1,1 ppm Uran) über mafische Monzonite (1,8 ppm), Monzonite (4,4 ppm), mafischen Shonkonit Syenit (4,6 ppm), Nephelin Shonkinit (5,3 ppm) zu mafischen

Nephelin-Syeniten mit 5,0 ppm Uran. Diese verhältnismäßig dunklen Gesteine, die dem Alkali-Typ angehören, haben einen wesentlich höheren Urangehalt als entsprechende Gesteine der Kalk-Alkali-Reihe. Dies veranlaßte zu der Annahme, daß Uran eine geochemische Verwandtschaft mit den Alkalien aufweist (s. ADAMS, S. 76), der Untersuchungen über die Uranverteilung in den Vulkaniten des Lassen National Park machte, wo eine positive Korrelation mit dem Kaliumgehalt gefunden wurde.

Eine Anzahl von Gabbro/Granit Differentiationsreihen wurde von TUROVSKIJ (1957) aus Nord Kirgisien beschrieben. Er fand nicht nur eine Anreicherung von Uran in der basisch-sauren Abfolge, sondern auch, daß jüngere Gesteine mehr Uran enthielten als ähnliche Gesteine größeren Alters. Dies kommt bei folgender Zusammenstellung deutlich zum Ausdruck:

Tab. 6

Gabbro		Granodiorit		Granit	
alt	jung	alt	jung	alt	jung
0,003	0,006	1,7	4,0	4,1	4,7 ppm Uran

FILLIPOV und KOMLEW (1959) untersuchten Granitoide des mittleren Dnjeprgebietes und fanden ebenfalls, daß die älteste Gruppe von Granodioriten und Plagiograniten weniger Uran enthielt als jüngere rote Mikroklinggranite. Zwischen diesen beiden weist ein grauer biotitreicher Granit mittlere Urangehalte auf. Die Autoren fanden ferner, daß jeder Granittyp durch das Vorhandensein spezifischer akzessorischer Mineralien gekennzeichnet war.

LARSEN et al (1958) konnten eine positive Korrelation zwischen dem Kieselsäuregehalt und dem Urangehalt der Differentiationsreihe der in den San Juan Mountains anstehenden Gesteine aufstellen. LYONS (1961) untersuchte die älteren Gesteine aus New Hampshire, die aus Quarzdioriten,

Granodioriten und Graniten bestehen. Letztere sind mit Apliten und Pegmatiten assoziiert. Auch hier zeigte sich eine deutliche Anreicherung des Urans im Laufe der Differentiation. So weisen Quarzdiorite (3,1 ppm), Granodiorite (3,6 ppm), Granite (4,3 ppm) Aplite (7,2 ppm) und Pegmatite 16,7 ppm Uran auf.

ROGERS, ADAMS und GATLIN (1965) untersuchten die Uranverteilung an Hand von drei Bohrungen die am Conway Granit in New Hampshire gemacht wurden. Dieser Granit ist einer der jüngsten Glieder der White Mountain Magma Reihe und von triassischem Alter. Die Reihe besteht aus Typen, die von Gabbro bis zu stark alkalischen Graniten differenziert ist. Im allgemeinen ist der Conway Granit grobkörnig, etwas rosa und massiv und enthält ca. 70 % Perthit, 25 % Quarz, etwas Biotit, Plagioklas und einige Akzessorien. Der Urangehalt von allen drei Bohrkernen weist eine verhältnismäßig geringe Abnahme von der Tiefe nach der Oberfläche auf, zwischen 5 bis 10 ppm Uran an der Oberfläche und 8 bis 25 ppm Uran in ca. 300 Meter Tiefe, (s.auch ADAMS, RICHARDSON, ROGERS, 1962).

Die Gesteine der Lovozero Nephelinsyenit-Intrusion östlich der Khibina Tundra auf der Halbinsel Kola wurden von SAPRYKINA (1959) untersucht. Dieser Nephelinsyenit intrudiert in eine mittelpaleozoische Serie vulkanisch-sedimentärer Gesteine und archaischer Gneise, wobei letztere nicht mituntersucht wurden. Das Gebiet umfaßt ca. 650 km². Eine deutliche Anreicherung des Urans in den sauren Gliedern der Differentiationsabfolge ließ sich erkennen, jedoch mit der Ausnahme, daß das jüngste Glied der Differentiationsreihe ein alkalisch-gabbroides Ganggestein ist. Diese enthält sehr viel weniger Uran als alle anderen Gesteine der Umgebung. Vier Phasen der Intrusion können unterschieden werden. Die älteste besteht aus Nephelinsyeniten mit untergeordneten Urtiten, wobei sich ein durchschnittlicher Urangehalt aus 14 Proben von 9,9 ppm ergab. Die zweite Phase umfaßt Lujavrite, Poyaite und Urtite und macht regional

den bei weitem größten Teil des Massivs aus. Hier konnte aus 25 Proben ein mittlerer Urangehalt von 15,3 ppm bestimmt werden. Über dieser Phase liegt noch eine Dritte, die linsenförmige Gesteinspartien darstellt und einen durchschnittlichen Urangehalt von 19,7 ppm aufwies. Die allerjüngsten Bildungen, lamprophyrtartige Gänge von Monchquiten, Tinguaiten und Alkalibasalten, die alle anderen Intrusivphasen durchschneiden, enthalten nur ca. 2,8 ppm Uran. Es wird angenommen, daß schon vor dem Endstadium der Intrusion, der Großteil des vorhandenen Urans bereits in vorausgehenden Stadien verbraucht wurde. Die Hauptcharakteristik des Lovozero Massivs ist ein ausgeprägt hoher Natriumgehalt der Gesteine, der sich in den Mineralien Nephelin, K-Na-Feldspat, Sodalit, Arfvedsonit und Aegirin widerspiegelt.

LIN et al (1961) untersuchten 155 Proben paleozoischer Granite des zentralen Teils der östlichen Sayans in Bezug auf die Thorium- und Urangehalte. Sie fanden, daß das Uran in den saureren und jüngeren Gliedern der Massive angereichert ist. Die Dachpartien sind an beiden Elementen reicher, wobei Uran eine stärkere Anreicherung erfährt als Thorium. Die hier auftretenden Ganggesteine zeigen keine höheren Urangehalte als die Hauptplutone. BONDAM und SÖRENSEN (1958) untersuchten uranführende Nephelinsyenite und verwandte Gesteine bei Illimaussaq im Julianahaab Distrikt von südwest Grönland. Der Pluton gehört zu einer Anzahl peralkalischer Massive, die in einem Graben mit präkambrischen Schieferen und Gneisen wie auch Graniten, liegen. Sie weisen schiefrige Lagen mit stark melanokraten, uranhaltigen Rändern auf. Diese stellen wahrscheinlich, Absonderungen (Restite ?) dar. Zwei Typen von Lujavrit, ein grüner, reich an Aegirin und ein schwarzer, reich an Arfvedsonit, haben durchschnittliche Urangehalte von 200 bis 360 ppm Uran bei einer Ausdehnung von 12 km² und einer Dicke von ca. 600 Metern. Eine Proportionalität zwischen dem Urangehalt und dem Alkaligehalt konnte festgestellt werden.

HEIER und ROBERTS (1963) zeigten an Hand zweier Differentiationsreihen, daß die Urananreicherung in den relativ saureren Gliedern solcher Gesteinsserien nicht so stark ist, wie bei ausgesprochen sauren Differentiationsabfolgen. Der Duluth Lopolith weist eine Differentiation von Gabbro (ca. 0,3 ppm Uran) über Ferrogranodiorit (ca. 1,5 ppm Uran) und Granophyr Gabbro (2,8 ppm Uran) nach Granophyr (red rock, 3,5 ppm Uran) auf. Eine noch schwächere Anreicherung des Urans in den relativ saureren Differentiaten der San Marcos Gabbro Intrusion des South California Batholith konnte festgestellt werden. Hier stehen Hornblende-Gabbro-Pyroxenite (0,3 ppm Uran), Hornblende Gabbro (0,5 ppm Uran) und Quarz-Hornblende Gabbro (1,1 ppm Uran) an. Hier ist also nur eine sehr geringe Anreicherung des Urans eingetreten. Obwohl es sich bei diesen Gesteinen nur um geringe Stoffverschiebungen handelt und der Gesamtchemismus keine großen Veränderungen aufweist, zeigt sich trotzdem ein erfaßbarer Trend zur Urananreicherung in den relativ saureren Gliedern der Abfolge.

HEIER und ROGERS (1963) bestimmten die Urangelhalte vieler basischer Gesteine unterschiedlicher Herkunft. So fanden sie, daß fünf Proben des Diabas des Palisades Sill einen Durchschnittsgehalt von 0,1 ppm Uran aufwiesen und zwei Proben des Columbia River Flutbasalts 0,22 ppm und 0,50 ppm Uran enthielten. Ferner zeigten sie, daß auch die alkalireichen basischen Gesteine höhere Urangelhalte aufweisen als die entsprechenden Gesteine der Kalkalkali-Reihe. So fanden sie Werte von 0,3 und 0,1 ppm Uran für aluminiumreiche Basalte Japans, während alkalireiche Olivinbasalte der benachbarten Gegend 0,5 und 0,6 ppm Uran enthielten. Für ähnliche Gesteine der alkalireichen Osloprovinz fanden sie Werte zwischen 0,4 und 1,4 ppm Uran, bei einem Essexit sogar 3,1 ppm. HEIER (1963) untersuchte weiterhin einige Eklogite auf ihren Urangelhalt. Zwei Proben aus Sunmøre in Norwegen weisen Gehalte von 0,17 und 0,24 ppm Uran auf. Ein anderer aus Münchberg 0,66 ppm,

während eine Probe vom Mittelbachgraben nur 0,19 ppm Uran enthielt. Gleichzeitige Bestimmungen der Urangehalte von Eklogiten der Roberts Mine in Südafrika zeigten Gehalte von 0,15 bis 0,80 ppm Uran. Die aus benachbarten Minen stammenden Proben enthielten nur 0,07 ppm Uran. In zwei Granatperidotiten aus Kimberley konnten 0,10 und 0,25 ppm Uran nachgewiesen werden.

HEIER et al (1965-1966) fanden bei der Untersuchung tasmanischer Dolerite eine enge Parallelität zwischen dem Uran- und dem Kaligehalt. Sie erwähnen, daß diese Parallelität aus vielen Arbeiten hervorgeht, daß aber der Grund hierfür noch unbekannt ist. Sie untersuchten zwei Vorkommen, den Red Hill Dyke und den Great Lake Erguss. Diese Dolerite weisen eine Differentiation von basischen Pyroxenreichen mafischen Doleriten über Quarzdolerite und Fayalit Granophyre zu Granophyren auf. Beide Vorkommen sind nahe miteinander verwandt. Besonders am Red Hill Dyke kann eine gravitative Kristallisationsdifferentiation festgestellt werden. Die Urangehalte sind in der Tabelle 7 mit den dazugehörigen Kaligehalten zusammengestellt.

Tab. 7

	mafische Dolerite	zentrale Quarz- Dolerite	Fayalit Granophyre	Granophyre
Probenzahl	11	3	3	3
Uran ppm	0,87	1,2	2,1	3,0
Kaliumoxid	0,69	0,96	1,71	2,3

Eine Vielzahl von Proben (149) von zwei homogenen Plutonen wurden von LEONOVA und RENNE (1964) untersucht. Sie fanden, daß das Uran außerordentlich gleichmäßig mit einem Mittelwert von 2,48 ppm verteilt ist. Der Bota-Borum-Pluton besteht aus Granit, während im Kunduz Massif Adamellite,

die teilweise bis zu 2 cm große idiomorphe Kalifeldspat Kristalle enthalten, vorwiegend sind. Beide Plutone stellen einen Teil des Chu-Ilii Gebirges in Süd-Kasakhstan dar.

Die Verteilung von Uran anhand zweier alkalischer Massive des südlichen Tien-shan von LEONOVA (1964) untersucht. Im Matcha Massif stehen Nephelinsyenite, Alkalisyenite und Granite an, deren mittlere Urangehalte 0,3 ppm, 1,6 ppm und 9,1 ppm betragen. Am nicht weit entfernten Turpi Pluton, wo ähnliche Gesteine anstehen, betrugen die Mittelwerte der Urangehalte fast der gleichen Abfolge 1,7 ppm, 2,4 ppm und 8,2 ppm. Stark veränderte Alkalisyenite stellen die letzte Intrusionsphase beider Serien dar und haben einen wesentlich höheren Urangehalt, zwischen 3,4 und 30 ppm, im Mittel ca. 14,9 ppm. Eine offensichtliche Anreicherung des Urans in den sauren Gliedern der Differentiationsreihen wurde also festgestellt.

LEBEDEV-ZINOVYEV (1965) beschrieb einen Gesteinskomplex mit hohen Kaligehalten aus Nord-Kasakhstan. Dreizehn Intrusiv- und Extrusiv-Phasen lassen sich unterscheiden. Die allgemeine Tendenz einer Differentiation von Basalt nach Phonolit und einer Nebendifferentiation nach Trachyt wurde anhand von 148 Proben festgestellt. Eine deutliche Anreicherung des Urans von pyroxenreichen Leuzititen (5 ppm Uran) bis zu Juviten, die als Gänge mit einem Mittelwert von 31,7 ppm Uran, alle anderen Gesteine durchsetzen, konnte festgestellt werden.

ZHURAVLEV und OSIPOV (1965) untersuchten die Uranverteilung von zwei basischen Differentiationsreihen im Gornaya Shoriya Massiv der sibirischen Taiga. Die Urangehalte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Eine Korrelation zwischen dem Uran- und dem Kaligehalt konnte nicht festgestellt werden, jedoch war eine Urananreicherung in den saureren Gliedern der Differentiationsreihen zu bemerken.

Tab. 8

Patyn Massif

	Olivin- Gabbro	Pyroxenit	Eisen- Gabbro	grob- körniger Gabbro	Gabbro Pyroxenit	Gang- Gabbro	Mikro- granit Gänge
Uran	0,41	0,32	0,26	0,19	0,37	0,05	1,90 ppm
SiO ₂	46	48	38	46	44	54	75 %

Kul Taiga Massif

	Bänder- Gabbro	Diabas	Quarz- Gabbro- Diorit	Syenit	Grano- diorit
Uran	0,31	0,47	0,64	1,53	1,78 ppm

Über ein großes Gebiet Nordaustraliens sind "jüngere" Granite verteilt, die wesentlich höhere Urangelhalte aufweisen, als Granite des gleichen Alters in anderen Teilen Australiens (HEIER und RHODES, 1966). Während die jungen Granite Nordaustraliens einen mittleren Urangelhalt von ca. 15 ppm Uran aufweisen, zeigen 74 Proben von Graniten aus New South Wales nur einen mittleren Urangelhalt von 5,6 ppm. Dies führt zu der Annahme, daß es Uranprovinzen gibt.

Ein Anstieg der Urangelhalte mit zunehmendem Kaligehalt wurde öfters beobachtet, während zwischen dem Natriumgehalt und dem Urangelhalt keine eindeutige Korrelation festgestellt werden konnte. Dennoch weisen natriumreiche Gesteine des sauren Bereichs verschiedentlich ganz besonders hohe Urangelhalte auf. So fanden BILLINGS und KEEVIL (1946) einen Mittelwert von 9 ppm Uran für den sodareichen Biotitgranit von Conway, New Hampshire. Noch mehr Uran enthalten die Quarzbostonitgänge im Colorado Front Range nach PHAIR (1952) mit durchschnittlich 33 ppm Uran. Die Riebeckit Granite von Nord Nigerien enthalten ebenfalls höhere Urangelhalte. BEER (1951, 1952) untersuchte diese Granite vom Jos Plateau und benachbarten Plutonen und fand in diesem Zinn-

gebiet Mittelwerte bis zu 500 ppm Uran. Andere Vorkommen ähnlicher Gesteine werden aus Vermont, Pike Peak Colorado und dem San Francisco Range, Arizona von EVERHART (1951) beschrieben. SCHURMANN (1956) und GINDY (1961) beschrieben stark radioaktive natriumreiche Gesteine aus Ägypten. VINOGRADOV (1962) faßte die bis dahin bekannten Ergebnisse zusammen und gab als Mittelwert der verschiedenen von ihm beschriebenen Gesteine folgende Uranwerte an: Dunit 0,03 ppm, Gabbro 0,5 ppm, Diorit 1,8 ppm und Granit 3,5 ppm.

Die oben beschriebenen Angaben beziehen sich auf die intrusiven Gesteinstypen, wo die Möglichkeit einer vollständigen Differentiation größer ist, als bei den schnell erstarrenden extrusiven Typen. Es zeigt sich jedoch, daß auch bei diesen im Laufe der Differentiation eine Anreicherung des Urans in den sauren Gliedern der Abfolgen beobachtet werden kann. Als weiterer Faktor in dem Anreicherungsprozess erweist sich auch hier wie oben das Alter der Gesteine, indem jüngere Extrusiva höhere Urangehalte aufweisen als ähnliche ältere Typen.

ADAMS (1954) beschrieb die extrusiven Laven der Lassen Peak Volcanic Series. Diese zeigt eine enge Verwandtschaft mit den plutonischen Gesteinen des South California Batholith. Die Parallelität zwischen dem Kali- und dem Urangehalt kann auch hier deutlich bewiesen werden. Die Differentiationsentwicklung ist jedoch nicht genügend weit fortgeschritten, um zur Bildung saurer Vulkanite zu führen. Die Reihe weist nur Typen von Olivinbasalt (ca. 1 ppm Uran) über Andesit (ca. 2 ppm) bis zu Hornblende-Dazit (ca. 3 ppm Uran) auf.

Die Wichtigkeit des Kieselsäuregehalts konnte an Hand stark differenzierter Laven des Modoc Gebiets Californiens von POWERS (1932) gezeigt werden. Pliozäne, wie auch rezente Laven von Basalt bis Obsidian stehen in diesem Komplex an. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Urangehalte dieser Gesteine.

Tab. 9

	Basalt	Dazit	Rhyolith	Obsidian
Pliozän	0,4	3,0	3,8	5,1
Rezent	0,5	4,1	3,6	6,0 ppm Uran

Auch hier ist deutlich zu sehen, daß nicht nur die Differentiation von basischen nach sauren Gesteinen, sondern auch das relative Alter von Bedeutung ist.

Das Verhalten des Urans im Verlaufe der Differentiation der Laven des San Juan Gebirges in Colorado wurde von LARSEN und PHAIR et al (1956) untersucht. Diese Laven haben außer einem etwas höheren Kaligehalt eine große Ähnlichkeit mit den plutonischen Gesteinen des South California Batholith (s.oben). Auch diese Serie, die von Basalten bis zu Rhyolithen verläuft, weist eine Parallelität zwischen den Kali- und den Urangehalten auf. Die Differentiationsprodukte und ihre Urangehalte sind aus der Tabelle ersichtlich.

Tab. 10

Basalt	Trachydolerit	Andesitbasalt	Andesit	Latit	Rhyolith
1,0	1,4	1,9	3,2	2,9	9,2 ppm U

OSIPOV und ZHURAVLEV (1965) fanden, daß das Uran ziemlich regelmäßig in den Trappgesteinen des Kuznetsbasins verteilt ist. Bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Proben fanden sie einen Mittelwert für den Urangehalt von 2,66 bis 3,77 ppm Uran. Ferner stellten sie eine positive Korrelation zwischen dem Urangehalt und dem Kaligehalt fest, während ihre Untersuchungen eine negative Korrelation mit Kalzium und Magnesium ergab.

Im allgemeinen werden viel stärkere Schwankungen des Urangehalts bei Extrusivgesteinen als bei Intrusivgesteinen fest-

gestellt. Als Mittelwert des Urangehalts für Basaltergüsse läßt sich 1 ppm angeben (EVANS and GOODMAN, 1941; DAVIS and HESS, 1949; LARSEN and PHAIR, 1954). In Dazititen beträgt der Urangehalt ungefähr 3 bis 4 ppm. In sauren vulkanischen Gläsern schwanken die Werte des Urangehalts besonders stark, zwischen 0,8 und 15,4 ppm. Jedoch liegen die meisten von ADAMS (1954) untersuchten 136 Proben zwischen 4,1 und 7,9 ppm Uran. Diese etwas stärkere Anreicherung des Urans in den sauren Endgliedern - im Gegensatz zu den Tiefengesteinen - wird mit schnellerer Abkühlung begründet, die das Entweichen der Restlösungen verhindert. Der Anreicherungsfaktor im Verlaufe der Differentiation von basaltischen zu rhyolitischen Gesteinen ist etwa 6, während er von Gabbro zu Granit nur etwa 3 beträgt.

Es wurde bis jetzt gezeigt, daß sich im Verlaufe der Differentiation von basischen zu sauren Gesteinen das Uran zweifellos in den sauren Endgliedern solcher Abfolgen anreichert. Die Pegmatite werden als die jüngsten Bildungen magmatischer Intrusionen angesehen. Hier findet man ganz allgemein eine Anreicherung aller der Komponenten, die auf Grund unterschiedlicher oder besonderer Eigenschaften, wie zum Beispiel sehr großer oder sehr kleiner Ionenradien, nicht in die Mineralien der Früh- oder Hauptkristallisation eingebaut wurden.

Die Pegmatite wurden in Bezug auf ihren Gehalt radioaktiver Elemente von PAGE (1950) und HEINRICH (1958) genauer untersucht. Dabei wurde gefunden, daß auch hier, wie in der magmatischen Differentiationsabfolge ganz allgemein, kalireichere Pegmatite höhere Urangehalte aufwiesen als kaliärmere. Natriumreiche, wie auch lithiumreiche Pegmatite erweisen sich als uranarm und Pegmatite granitischen Ursprungs als uranreicher als die entsprechenden syenitischen oder nephelinsyenitischen Herkunft. Der Widerspruch zwischen granitischen (relativ kaliarm - uranreich) und syenitischen (relativ kalireich - uranarm) ist noch nicht geklärt. Im allgemeinen

enthalten Pegmatite durchschnittlich zwischen 10 und 100 ppm Uran. Einige weisen jedoch so hohe Urangehalte auf, daß sie fast als Lagerstätten angesehen werden können, obwohl es sich meist um kleine aber sehr intensive Vorkommen handelt. ROUBAULT (1952, 1958) beschrieb die Pegmatite Madagaskars, die lokal starke Anreicherungen von Uranthorit (0,08 %), der an Phlogopit gebunden ist, enthalten. KOMLEV (1957) untersuchte einige Mikroklin-Pegmatite Nordkareliens und fand, daß die radioaktiven Mineralien sich meist auf den plagioklasreichen Randpartien der Pegmatitgänge befanden, während sie in den späten Kristallisationsprodukten völlig fehlen. Er stellte folgende Mineralbildungsreihe auf: Biotit, Uraninit, Monazit, Uraninit, Kyrtoolithverwachsung mit Xenotim, weißer Oligoklas, Quarz, rosa Oligoklas, Muskowit, Quarz, Orthit, Schörl, Mikroklin, Milchquarz, Rosenquarz und Gilbertit. Die radioaktiven Mineralien scheiden vor der Hauptmenge des Feldspats und des Quarzes aus.

MAWDSLEY (1952) beschrieb einen Pegmatit aus der Charlebois Region, Canada mit 2000 ppm (0,2 %) Uran. Später (1958) faßte er die bis dahin gewonnenen Erkenntnisse zusammen und unterschied zwei Typen von Pegmatiten, den uranreichen und den fast völlig tauben. Im allgemeinen konnte festgestellt werden, daß die uranreichen bedeutend mehr Mikroklin als die tauben führten, obwohl es viele Ausnahmen zu dieser Regel gab. Deutliche Erkennungsmerkmale des einen oder des anderen Typs scheinen bis jetzt zu fehlen.

Zusammenfassend kann also über das geochemische Verhalten des Urans in der magmatischen Differentiation folgendes gesagt werden: In die typischen Mineralien der Fröhkristallisation, wie Olivin, Pyroxen, Hornblenden und basischen Plagioklasen wird Uran nur in äußerst beschränktem Maße eingebaut. Infolgedessen sind die basischen und ultrabasischen Gesteine uranarm. Mit zunehmendem Kieselsäuregehalt nimmt der Anteil an akzessorischen Mineralien zu, in die Uran diadoch eingebaut werden kann. Zu diesen Mineralien gehören

besonders Zirkon, Monazit, Xenotim, Pyrochlor, Sphen und Apatit. Damit nimmt der Urangehalt der Gesteine zu, die diese Mineralien im Stande sind, aufzunehmen. Die Anreicherung des Urans in den sauren Restgliedern einer Magmenserie ist somit durch Differentiation und fraktionierte Kristallisation bedingt. Aus allen oben erwähnten Untersuchungen geht hervor, daß Uran mit keinem Element der Hauptkristallisation eine strenge Abhängigkeit bei der Differentiation aufweist. Obgleich vielfach auf die Parallelität der Kali- und Urangehalte von verschiedenen Autoren hingewiesen wurde, bestehen doch auch viele widersprüchliche Beobachtungen in dieser Hinsicht. Die Parallelen, die in vielen Fällen zweifellos vorhanden sind, lassen sich nicht verallgemeinern und können nicht auf Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten zurückgeführt werden.

Allein unwiderlegbar ist die Tatsache der Urananreicherung in den jüngsten und sauersten Endgliedern einer Differentiationsreihe magmatischer Herkunft. Parallelität zwischen Urangehalt und Azidität tritt nicht nur in den plutonischen, sondern auch in den vulkanischen Differentiationsreihen auf. In den alkalischen Gesteinen mit Kieselsäuredefizit ist dieselbe Abhängigkeit festzustellen.

Mit Ausnahme des Kieselsäuregehalts ist also Differentiation wichtiger als Chemismus.

4. 1. 1. Verteilung des Urans in Plutonen

Eine unregelmäßige Verteilung des Urans wurde an manchen Plutonen festgestellt. So fand KEEVIL (1943) bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Gesteinen unterschiedlicher Herkunft, daß die Randpartien eines Batholithen im allgemeinen höhere Radioaktivität aufwiesen als die Kernpartien. SLACK (1949) kam zu dem gleichen Ergebnis, als er die

Gesteine der Kirkland Lake Intrusion in Nordontario untersuchte. INGHAM und KEEVIL (1951) in der schon zitierten Arbeit über den Bourlamaque, Elzevier-, Cheddar- und Round Lake Batholithen in Canada beobachteten einen starken Anstieg der Radioaktivität in drei der genannten Plutone. So steigt die α -Aktivität (α /mg/h count) vom Zentrum des Bourlamaque Plutons von 0,12 Zähleinheiten auf 0,70 Zähleinheiten am Rand an. Ähnlich steigt die Radioaktivität des Elzevier Batholithen von 0,40 auf 2,40 Einheiten vom Zentrum zum Rand über eine intermediäre Zone dazwischen mit 1,50 Einheiten. Auch bei dem Round Lake Pluton kann eine sechsfache Vergrößerung der Aktivität beobachtet werden, nämlich von 0,20 am Kern zu 1,45 am Rand mit einer Zwischenzone von 0,75 Einheiten. Obwohl der Cheddar Batholith nur einige Kilometer von den drei anderen entfernt ist, zeigt sich hier nur eine Verdoppelung der Radioaktivität vom Kern mit 1,11 zum Rand mit 2,20 Zähleinheiten und einer sehr schlecht ausgeprägten intermediären Zone von 1,97 Einheiten. Gleichzeitig wurde ein schnelles Abnehmen der Radioaktivität mit der Tiefe am Bourlamaque Pluton festgestellt. Bei ca. 300 Meter Tiefe fand eine ca. 50 %-ige Abnahme der Aktivität statt.

GROSS (1952) stellte nicht nur eine Zunahme der Radioaktivität vom Kern zum Rand des von ihm untersuchten Batholithen fest, sondern beobachtete weiter, daß die am stärksten radioaktiven Partien an tektonisch gestörte Zonen gebunden waren. KRYLOW (1956) untersuchte die Verteilung von Uran und Thorium im Dshety-Ogus Granitmassif im Altai Gebirge nicht nur in Bezug auf die regionale Verteilung dieser beiden Elemente, sondern auch in Hinsicht auf die Verteilung beider Elemente in den Mineralien der untersuchten Gesteinsserien (s.S.67). Er stellt eine starke Anreicherung von Uran in den Randpartien fest, von ca. 3 bis 4 ppm in den Kernzonen bis zu ca. 26 ppm am Rand. Ferner versuchte er einen Unterschied des Kontaktgehalts nachzuweisen und beobachtet, daß der Urangehalt der Kontaktophysen des Granitporphyrs und Quarzporphyrs etwa gleich dem Urangehalt des Endokontakts ist

(ca. 17,9 ppm). LEIBLÉ (1959) stellte bei der Untersuchung der Uranverteilung im Malsburger Granit, im Südschwarzwald fest, daß starke Schwankungen im Urangehalt der Gesteine vorkommen, die jedoch mittels der von ihm benutzten Koinzidenzmethode sich nicht in deutliche Zonen einteilen lassen.

KRYLOW (1962) untersuchte vier Granitmassive kaledonischen Alters im Tienshan auf die Verteilung von Thorium und Uran. Am Kereg Tasch Massif fand er eine Anreicherung des Urans vom Kern zum Rand von 7,4 ppm zu 11,2 ppm. Der Granit wies am Kontakt zum Nebengestein einen Urangehalt von 14,4 ppm auf. Am Terski Ala-tau Massif gab er Werte von 5,6 ppm Uran für den Kern und 8,6 ppm für den Kontakt an. Bei dem Alabash Massif ist die Anreicherung geringer, 4,4 ppm Uran im Kern und 5,3 ppm an der Peripherie. Eine postmagmatisch beanspruchte Randpartie enthält jedoch 16,2 ppm Uran. Ob diese Anreicherung aus dem Nebengestein ausgelaugt und wieder abgesetzt ist oder eine Zufuhr aus der Tiefe darstellt, wird zwar diskutiert, läßt jedoch keine Entscheidung zu. Anders verhalten sich die Verhältnisse bei dem Sary-Bulak Batholithen. Hier wurde eine stärkere Anreicherung beobachtet. Die Zunahme vom Kern mit 3,8 ppm Uran zum Kontakt mit 12 ppm über eine intermediäre Peripheriezone mit 6,3 ppm Uran ist beträchtlich. Das Nebengestein enthält 8,8 ppm Uran am Kontakt und 7,4 ppm weit vom Kontakt entfernt (Mittelwert aus 80 bzw. 60 Proben). Es wurde also in diesem Falle darauf hingewiesen, daß die Anreicherung von Uran in den kernfernen Partien nicht mit einer Auslaugung des Urangehalts des Nebengesteins in Verbindung gebracht werden kann.

INGHAM und KEEVIL (1951) wiesen darauf hin, daß eine Anreicherung von Uran vom Kern zum Rand an Plutonen von weniger als 3 Kilometern Durchmesser kaum nachgewiesen werden könnte. DMITRIYEV und LEONOVA (1962) fanden, daß kein Urantransport vom Kern zu den Randpartien des Kaib Granit-Plutons (Zentral Kasachstan) stattfand. Eine Urananreicherung in den Randpartien konnte auch nicht durch das Nebengestein erfolgen, da dieses uranärmer ist. Das Nebengestein besteht aus Sand-

steinen mit interkalierten Tuffen und Grünschiefern (0,4 - 1,9 ppm U).

BARTHEL (1966) untersuchte die Thorium- und Uranverteilung im Malsburger Granit des Schwarzwaldes mit der α -radiometrischen Methode. Er konnte den Komplex in verschiedene Zonen trennen, die als Kern innen, Kern außen und Randzone untergliedert wurden. Dabei zeigte sich, daß die innere Kernzone, als die sauerste Partie des Plutons die höchsten Urangehalte aufweist (ca. 5 ppm), während der Rand im Durchschnitt nur ca. 3 ppm Uran aufweist. Die Kaligehalte der entsprechenden Zonen betragen 4,74 und 4,57 %, so daß auch hier eine deutliche Kali-Uran-Abhängigkeit nicht zu bestehen scheint.

Scheinbar die erste Untersuchung der Uran- und Thorium-Verteilung in einem Ringkomplex wurde von RAGLAND et al (1967) gemacht. Sie nahmen an, daß das Magma des Enchanted Rock Batholith während und/oder vor der Platznahme fraktionierte und nicht danach. Eine Zunahme des Urangehalts mit zunehmendem Kaligehalt konnte nicht beobachtet werden, eher das Gegenteil. Die Randzonen enthalten durchschnittlich nur 2,6 ppm Uran bei einem Kaligehalt von 4,2 %. Die Kernzonen dagegen weisen einen mittleren Urangehalt von ca. 4 ppm auf und haben einen Kaligehalt von nur 3,8 %.

4.1.2. Verteilung des Urans in den Mineralien

Bis jetzt sind ungefähr hundert Uranminerale bekannt. Darunter ist das Mineral der Zusammensetzung UO_2 bis U_3O_8 das Wichtigste. Wenn dieses Mineral kristallin (kubisch) auftritt, so wird es Uraninit genannt. Massige, derbe, traubig-nierige Ausbildungen werden als Pechblende bezeichnet. Das Titanit, Brannerit $\text{U Ti}_2\text{O}_6$ und das Silikat Coffinit $\text{USi}(\text{O},\text{OH})_4$ sind ebenfalls wirtschaftlich wichtige Mineralien. Untergeordnet treten noch andere Uranminerale

komplexer Zusammensetzung auf, von denen Carnotit, ein Kaliumuranylvanadat das bekannteste ist. In den meisten anderen Uranmineralien der magmatischen Abfolge ist das Uran diadoch eingebaut, z.B. in Xenotim, Monazit, Zirkon, Orthit, Phyrochlor, Apatit, Titanit, Euxenit und Samarskit und viele andere.

Wie schon erwähnt, tritt das Uran in der Natur vierwertig und sechswertig auf. Die PTX-Bedingungen während der Differentiation der magmatischen Abfolge schließen jedoch die Existenz des sechswertigen Ions weitgehend aus. Einige Beobachter vertreten dennoch die Meinung, daß bei oberflächennahen Bildungen (Vulkaniten) eine partielle Oxidation zu sechswertigem Uran stattfinden kann (RAFALSKI, 1963; NAUMOV, 1961). Der Ionenradius des vierwertigen Urans ist 0,97 Å. Die Radien anderer Ionen z.B. Th^{+4} 1,02 Å, Zr^{+4} 0,79 Å, Ca^{+2} 0,99 Å und die der Seltenen Erden ca. 1,00 Å zeigen, daß U^{+4} größenordnungsmäßig einen vergleichbaren Ionenradius besitzt. Es ist also anzunehmen, daß in dieser Weise Uran in die oben genannten Mineralien eingebaut werden kann. So ist es erklärlich, daß im Laufe der Differentiation das Uran so weit angereichert wird, bis die Mineralien entstehen, in die Uran diadoch eingebaut werden kann, oder bis infolge der Konzentration des Urans, eigene Mineralien gebildet werden können, wie im pegmatitischen oder im hydrothermalen Bereich.

Im Laufe der Hauptkristallisation weisen die Mafiten Pyroxen, Hornblende und Biotit erstaunliche Unterschiede im Urangehalt auf (0,01 bis 40 ppm Uran), während die felsischen Komponenten Quarz, Plagioklas und Kalifeldspat nur kleine Variationen zeigen (0,1 bis 5 ppm Uran). Allein der Olivin besitzt durchweg einen nur geringen Urangehalt von ca. 0,01 ppm. Die Anreicherung des Urans in den sauren Restlösungen der Differentiation spiegelt sich also nur teilweise in den Gehalten der felsischen Komponenten wieder.

Die Hauptmenge des Urans befindet sich in den Akzessorien, nicht in den felsischen Komponenten. Ein Vergleich mit dem

Ionenradius des Kalziums zeigt zwar die Möglichkeit, räumlich in das Feldspatgitter eintreten zu können, jedoch ist die Koordinationszahl eine andere, und nur sehr kleine Mengen können tatsächlich eingebaut werden. Das ist jedoch von nicht zu unterschätzender Bedeutung, da die absolute Menge der Feldspäte im allgemeinen besonders groß ist. Dieser Umstand bedingt wahrscheinlich, daß die Feldspäte bis zu 50 und mehr % des Urangehalts eines Gesteins enthalten können.

Quarz führt ebenfalls Uran, jedoch ist hier keine einfache Erklärung auf der Basis übereinstimmender Ionenradien möglich. Wahrscheinlich ist dieser Urananteil auf submikroskopische Einschlüsse zurückzuführen, wie sie zumindest einige Bearbeiter (BARANOV, 1962) nachzuweisen versuchten.

Die Uranverteilung in den Mineralien verschiedener Gesteine ist von einer Anzahl Bearbeitern bestimmt worden. So untersuchte DAVIS (1947) den Dunit von Addis in North Carolina. 92 % des Gesteins besteht aus Olivin. Mit einem Pauschalgehalt des Gesteins von 0,02 ppm Uran enthält der Olivin ca. 50 % des vorhandenen Urans. Die anderen 50 % sind in Chromit, Tremolit und Serpentin enthalten, die nur 8 % des Gesteins ausmachen. Die letzteren zwei Mineralien sind aber ausgeprägte sekundäre Bildungen. BOWIE (1951) fand durch Autoradiographie, daß in unverwittertem Granit fast die gesamte Radioaktivität in den Akzessorien zu finden ist, während in verwittertem Material die Radioaktivität an Risse und Korngrenzen gebunden ist, also wieder eine Sekundärverteilung bedeutet.

LARSEN, PHAIR et al (1956) untersuchten ein Gabbrovorkommen am South California Batholith. Das Gestein enthält ca. 0,5 ppm Uran. 84 % des Urangehalts befindet sich in den Plagioklasen, die 67 % des Mineralbestandes ausmachen. 12 % des Urangehalts entfallen auf Hornblende, die 0,3 ppm Uran enthält und 10 % des Mineralbestandes darstellt. Die restlichen 4 % des Urangehalts entfallen auf Magnetit,

der akzessorisch 1 % des Mineralbestandes ausmacht. Ein Diorit des gleichen Batholithen wurde ebenfalls in dieser Weise untersucht. Auf Quarz, Plagioklas und Biotit und Hornblende, die 20 bzw. 49 und 31 % des Mineralbestandes ausmachen, entfallen 4,8 bzw. 44 und 37 % des Gesamturangehalts. Auf Zirkon, der nur 0,02 % des Mineralbestands darstellt, entfallen 8,4 % des Gesamturangehalts des Diorits. Der akzessorisch auftretende Zirkon enthält 1000 ppm Uran.

Die Gesteine des Susamyr Batholithen im zentralen Tien-shan wurden eingehend von LEONOV und TAUSON (1958) untersucht. Sie fanden bei der Untersuchung von einer Vielzahl gleicher Gesteine unterschiedlicher Differentiationsreihen (Gabbro - Granit über Diorite), daß ca. 40 - 50 % des Urans in den Hauptmineralien und 50 - 60 % an die Akzessorien gebunden ist. Ferner stellten sie fest, daß das Uran in zwei Formen auftritt: a) als isomorph in die Akzessorien eingebautes Uran und b) als feinst verteiltes Uran, an die Hauptmineralien gebunden, besonders an Risse und Spältchen in diesen (s.S. 89). Sie zeigten auch, daß jede Intrusivphase ein charakteristisches akzessorisches Mineral enthält, in dem Uran bevorzugt eingebaut wird, dem "Uranträger".

Nach LARSEN, GOTTFRIED et al (1958) befindet sich der größte Teil der Gesamturanführung in der glasigen Grundmasse eines Rhyolithtuffs von Colorado. Die Grundmasse beträgt 75 % des Mineralbestandes und enthält 90 % des Urangehalts von 6,6 ppm Uran. Auf Sanidin entfällt 18 % des Mineralbestands und 6,1 % der Uranführung. LYONS (1961) (s.S. 69) untersuchte eine Reihe von älteren Plutoniten aus New Hampshire, denen Quarzdiorite, Granodiorite und Quarzmonzonite angehören. Wie aus der nebenstehenden Tabelle ersichtlich ist, fand er beträchtliche Schwankungen in den Urangelhalten der einzelnen Mineralien.

SPEARS (1961) beobachtete 95 % der Radioaktivität des Shap Granits in den Akzessorien. Er benutzte die autoradiographische Methode zur Bestimmung.

Tab. 11

Proben- Anzahl	5	5	5	4	4	5	4	5
Mineral	Qz	Kfs	Plg	Biot	Epidot	Sphen	Apatit	Zirkon
Uran ppm	0,25	0,25	0,25	1,11	11,7	220	11,1	466
bis	1,45	1,45	2,30	24,6	204	411	26,3	2770

BAILLET (1963) unterschied zwei Typen von akzessorischen Mineralien, die verhältnismäßig schwach α -aktiven, häufigen Akzessorien Zirkon, Titanit und Apatit und die stark aktiven, aber seltneren Akzessorien Orthit, Monazit usw. Ähnliche Untersuchungen wurden von POOLE und BREMMER (1949) und RYBACH et al (1962) vorgenommen. BARANOV et al (1962) untersuchten die Mineralien zweier mittelkörniger Granite des Kyzyltan Massifs auf den Urangehalt der Mineralien und fanden, daß nur 17,2 % bzw. 11,0 % des Gesamturangehalts der Granite I und II in Quarz, Kalifeldspat und Plagioklas enthalten waren. 44,5 % bzw. 54 % des Gesamturangehalts dieser Granite waren an Allanit gebunden. Bei einer Untersuchung eines dritten Granits derselben Serie wurde 67 % des Urangehalts des Gesteins in den Akzessorien konzentriert und der Rest in Quarz und Feldspäten (BARANOV und DU LIEH TIEN, 1961). OSIPOV et al (1964) untersuchten die Uranverteilung in den Granitoiden des oberen Kondoma Massifs von Gornaya Shoriya. In diesem Massif stehen Leukogranite, zwei Grandidiorite und ein Aplite an, die genauer untersucht wurden. Der Aplite enthält 35 % Quarz und 62 % Feldspat. 78 % des Gesamturangehalts entfallen auf die Feldspäte. HEE et al (1956) beobachtete, daß fast die ganze Radioaktivität des Granits des Cretes (Vogesen) in den Zirkonen konzentriert ist. Apatit strahlt nur dann, wenn er winzige Zirkoneinschlüsse aufweist. Sie fanden weiter, daß 18 % der Zirkone in Quarz, 26 % in Biotiten und 56 % in den Feldspäten dieses Granits enthalten sind.

Aus den oben besprochenen und vielen anderen Arbeiten läßt sich nach Literaturangaben folgende Tabelle aufstellen:

Tab. 12

Gemengteil	ppm Uran	Gemengteil	ppm Uran
Xenotim	500 - 35000	Biotit	1 - 40
Monazit	500 - 3000	Hornblende	1 - 30
Zirkon	300 - 3000	Muskowit	2 - 8
Titanit	100 - 700	Pyroxen	0,01 - 40
Orthit	30 - 700	Plagioklas	0,2 - 5
Apatit	5 - 150	Quarz	0,1 - 5
Epidot	20 - 50	Kalifeldspat	0,2 - 3
Ilmenit	1 - 50	Olivin	0,01
Magnetit	1 - 30		

Es ist hieraus ersichtlich, daß die Hauptgemengteile relativ sehr wenig Uran gegenüber den Akzessorien enthalten. Da aber ihre Menge so sehr viel größer ist als die der Akzessorien, tragen sie dennoch in beträchtlicher Weise zu dem Gesamturangehalt eines Gesteins bei. Der Urangehalt im Quarz und zum Teil auch in den Feldspäten wird von einigen Autoren auf kleinste Einschlüsse uranhaltiger Minerale zurückgeführt. Sie sollen bei dem Wachstum der hellen Gemengteile oder bei der Kristallisation aus der Schmelze mit eingeschlossen worden sein (LEONOVA et al, 1961, 1963). Die Möglichkeit, daß die Akzessorien zu unterschiedlichen Zeiten in der Kristallisationsabfolge ausgeschieden werden, wird von MOORHOUSE (1956) diskutiert.

Unwiderlegbar ist, daß die Akzessorien sehr viel größere Uranmengen enthalten können, als die Hauptgemengteile eines Gesteins. CUTTITTA (1959) untersuchte Zirkone verschiedener Granite und fand ganz allgemein hohe Urangehalte aber auch große Schwankungen. Zirkon ist das häufigste akzessorische Mineral, welches beträchtliche Mengen Uran enthalten kann und somit auch das am genauesten untersuchte. UKAI et al

(1959) bestimmten den Urangehalt von 47 Zirkonen der Tensei Mine. Es wurde beobachtet, daß unzersetzte Zirkone weniger Uran enthielten als solche die zersetzt sind. AHRENS (1965) untersuchte ebenfalls den Urangehalt vieler Zirkone unterschiedlicher Herkunft und stellte eine lognormale Verteilung des Urans in Zirkonen fest.

Es sei nun auf eine sehr interessante Arbeit über die Verteilung des Urans und Thoriums zwischen gleichzeitig auftretenden Akzessorien hingewiesen. HURLEY und FAIRBAIRN (1957) untersuchten die Uranverteilung (und Thoriumverteilung) zwischen jeweils paarweise auftretenden Akzessorien im selben Gestein, meist in Graniten unterschiedlicher Herkunft. Sie stellten fest, daß je nach dem Pauschalchemismus das Uran zunächst in einem Mineral eingebaut wird und dann später erst in ein zweites. Ist z.B. die Möglichkeit vorhanden Monazit und Zirkon zu bilden, so ist das erstere stets reicher an Uran. Auf diese Weise stellten sie eine Reihe von Mineralien auf von Monazit über Zirkon, Titanit, Apatit und Epidot. In der gleichen Reihenfolge wird Uran jeweils von links nach rechts schwächer eingebaut.

PICCIOTTO (1951) beobachtete bei der Untersuchung der Verteilung der Radioaktivität an vier Graniten mittels autoradiographischer Methoden, daß bei den Graniten des Lac Blanc (Vogesen) und Monte Capanne (Elba) die Radioaktivität hauptsächlich an die akzessorischen Mineralien gebunden ist. Die Hauptminerale weisen Radioaktivität nur an Einschlüssen auf. 20 % der Aktivität zeigt sich an Spalten und Rissen. Im Gegensatz zu diesen, ist die Radioaktivität eines Anorthosits und eines Norits aus Egersund (Norwegen) gleichmäßig über alle Gemengteile verteilt. Er zog den Schluß, daß zwischen basischen und sauren Gesteinen ein grundsätzlicher Unterschied in der Verteilung des Urans besteht.

Es wurde schon auf die unterschiedlichen Bindungsmöglichkeiten des Urans in Mineralien hingewiesen (s.S.84,86). Um näheres über diese zu erfahren, wurden die Gesteine als

Pulver mit verdünnten Säuren oder Alkalien behandelt und Uranbestimmungen vor und nach der Behandlung vorgenommen. Die Auslaugungsversuche wurden hauptsächlich mit solchen Reagentien durchgeführt, die silikatische Mineralien nicht oder nur wenig angreifen. Auf diese Weise kann das nicht diadoch eingebaute Uran gelöst werden. Außerdem können durch die Auslaugung Minerale nicht-silikatischer Zusammensetzung angegriffen werden. Ferner muß erwogen werden, daß die angewendeten Lösungsmittel in Zusammensetzung und Stärke ungefähr natürlich auftretenden Wassern entsprechen sollten.

TAUSON (1956) verwendete als Lösungsmittel 5 %-ige siedende Ammoniumkarbonatlösung. Er konnte 10 bis 60 % des Urans aus Graniten auf diese Weise entfernen. Nach Behandlung eines Aplits mit verdünntem Wasserstoffsuperoxid (zur Oxidation von vierwertigem zu sechswertigem Uran) und nochmaliger Behandlung mit Ammoniumkarbonatlösung wurde dem Gestein 96 % seines Urangehalts entzogen. LEONOVA und TAUSON (1958) lösen ebenfalls mit 5 %-iger Ammoniumkarbonatlösung 40 bis 50 % des Gesamturangehalts aus Graniten. Sie folgerten hieraus, daß in den Hauptgemengteilen diadocher Einbau von Uran nicht vorhanden war. Aus Biotit ist nur 15 bis 20 % des Urangehalts auslaugbar und infolgedessen 80 bis 85 % eingebaut oder so stark gebunden, daß er sich nicht einfach durch Lösungen entfernen läßt.

COULOMB (1959) (s.S. 65) untersuchte drei Granitvorkommen in Frankreich und ein weiteres im Hoggar Massiv. Er behandelte jeweils 1 bis 2 Gramm Gesteinspulver mit 150 ml verdünnter (2 N) Salzsäure für zwei Stunden und fand, daß zwischen 40 und 60 % des gesamten Urans in Lösung ging. ROUBAULT und COPPENS (1960) untersuchten das Granitmassiv von Mortagne in der Vendée. Sie unterschieden ein fixiertes und ein unfixiertes Uran. Letzteres wird durch einmalige Behandlung des Gesteins mit 0,1 N Salzsäure in Lösung gebracht, während ersteres durch wiederholtes Auslaugen mit der gleichen Säure entfernt wurde. Sie fanden, daß nach der ersten Behandlung unterschiedliche Mengen Uran von

der zweiten Auslaugung erfaßt wurden.

LARSEN und PHAIR (1956) benutzten sehr viel stärkere Reagenzien, um das Uran in Lösung zu bringen, indem sie Gesteinspulver mit siedenden Säuren beträchtlicher Konzentrationen (bis 5 N) für längere Zeiten behandelten. Sie fanden, daß zwischen 25 und 98 % des Gesamturangehalts in Lösung gehen und daß 2 bis 30 % der uranführenden Mineralien ebenfalls aufgelöst werden. Apatit und Orthit, die in den untersuchten Gesteinen weit verbreitet waren, wurden weitgehend gelöst und tauschten dadurch feinst verteiltes Uran vor.

KRYLOV und ATRASHEVOK (1959) stellten Auslaugungsversuche des Urangehalts von Gesteinen und deren abgetrennte Mineralien mit 0,2 n Natriumkarbonatlösung an. Teilweise behandelten sie grob gepulverte Gesteine für fünf Tage. Dabei wurden die Gesteinspulver fortwährend gerührt, so daß eine gewisse Oxidation stattfand. Unter diesen Bedingungen wurde nur das relativ freie Uran in Form von Oxiden, Sekundärausscheidungen und absorbierten Uranträgern aufgelöst. Sie untersuchten fünf Gruppen von Gesteinen. Die erste Gruppe schloß verwitterte porphyritische und leukokrate Granite ein, deren Urangehalt zwischen 3 und 7 ppm liegt. Diese Granite des Tien Shan enthalten die Akzessorien Zirkon, Titanit, Orthit, Monazit und Apatit. Weniger als 1 % des Gesamturangehalts dieser Gesteine geht in Lösung. Also wiegt offenbar in diesen Gesteinen der diadoche Einbau des Urans in Mineralien vor. Als zweite Gruppe wurden leukokrate Granite mit Vergreisungserscheinungen untersucht, in denen als akzessorische Mineralien Thorit, Titanit und Zirkon auftreten, und die einen Urangehalt von 6 bis 18 ppm aufweisen. Keine wesentlichen Unterschiede zur ersten Gruppe konnten festgestellt werden. Die dritte Gruppe bestand aus Graniten mit chloritisierten Mafiten, die schon durch postmagmatische Prozesse beeinflusst wurden. Verschiedene Generationen von Zirkonen ließen sich unterscheiden. Zwischen 3 und 6 % des Gesamturangehalts gehen in Lösung. Die vierte Gruppe umfaßte die Granite des Chernovinsk und Turgusan Massivs im Altai Gebirge, die

Brannerit, Zirkon, Monazit und Apatit als Akzessorien enthalten. Zwischen 4 und 7 % des Gesamturangehalts dieser Gesteine gehen in Lösung. Die fünfte Gruppe von Graniten enthielt Uranoxide und andere Sekundärminerale. In diesem Falle gehen 20 bis 90 % des Urangehalts des Gesteins in Lösung. Weiterhin wurden Mineralien bekannter Genese in gleicher Weise behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tab. 13

Mineral	Genese	Urangehalt	prozentuale Auslaugung
Samarskit	Pegmatit	10 %	0,1
Monazit		0,12 %	0,1
Zirkon		0,03 %	0,4
Cyrtolit		1,8 %	0,4
Orthit		0,15 %	1,0
Muskowit		4 ppm	1,0
Quarz		1,1ppm	1,0
Mikroklin		3,5 ppm	0,8
Magnetit		20 ppm	10,0

Monazit	Seife	0,25 %	0,003
Titanit		0,03 %	0,2
Magnetit		20 ppm	2,0

Brannerit	Hydrothermal	37 %	0,2
Fluorit		10 ppm	1,0

Magnetit	Skarn	2,8 ppm	6,0

Bemerkenswert erscheint die sehr unterschiedliche Beständigkeit der genetisch verschiedenen Magnetite.

BARANOV (1962) fand bei der Untersuchung der Uranverteilung in den Gesteinen des Kyzyltan Massivs, daß folgende Möglichkeiten der Bindung des Urans in oder an Mineralien festgestellt werden konnten:

- 1) Unabhängige radioaktive Mineralien
- 2) Mischkristalle wie Monazit, Orthit, Zirkon, Apatit und Sphen
- 3) Mikroskopische und submikroskopische Einschlüsse von 2) oben
- 4) Sekundärbildungen
- 5) an Korngrenzen und Wachstumsebenen locker gebunden
- 6) in dispers zersetzten Mineralien, wie seritisierter Plagioklas, hämatisierter Feldspat, chloritisierter Biotit, usw.

Er kam zu folgendem Ergebnis, daß die primäre Uranverteilung durch sekundäre Prozesse überlagert wird und damit eine Anreicherung in den späten Bildungen stattfindet. Daß also nach der basisch - sauren Differentiation eine zweite Anreicherung durch postmagmatische Vorgänge erfolgt.

OSIPOV und ZHURAVLEV (1965) versuchten den Urangehalt aus den Trappgesteinen des Kuznets herauszulösen, indem sie die Gesteine mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten. Ihre Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 14

Gesteinstyp	5 % Ammonium-karbonat	5 % Ammonium-karbonat + H_2O_2	1,0 N HCl	0,5 N H_2SO_4
Trachyandesit	-	-	31,2	38,0
Basalt	-	2,4	53,8	80,0
Sandstein	21,8	6,1	75,8	90,3

Die Zahlen geben den Urangehalt in Prozent wieder, der ausgelaugt wird. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß wesentlich größere Mengen Uran aus Gesteinen durch saure als durch

alkalische Lösungen weggeführt werden können. Der Vergleich mit dem Sandstein zeigt, daß in diesem Fall das meiste Uran an die Korngrenzen gebunden sein muß, während es in den Trappgesteinen in die Mineralien eingebaut ist.

Zusammenfassend kann also folgendes über das geochemische Verhalten des Urans in Bezug auf seine Verteilung in und an Mineralien gesagt werden: Das Element kann in unterschiedlicher Weise in den meisten Mineralien auftreten. Es gibt jedoch Mineralien, die sog. Akzessorien, in denen Uran bevorzugt eingebaut wird. Der Grund hierfür ist, daß die Ionenradien der Kationen der Akzessorien eine ähnliche Größe wie die des Uran(4)ions besitzen. Andererseits tritt Uran auch in den Hauptgemengteilen auf; ob in Form winziger Einschlüsse oder an Korngrenzen, Wachstumsebenen, Rissen und Spalten ist noch nicht völlig geklärt. Es ist anzunehmen, daß mit Hilfe der Mikrosonde diese Frage im einzelnen einer Lösung näher gebracht werden können.

4. 2. Uran in der metamorphen Abfolge

Veränderungen im Mineralbestand und der Textur eines Gesteins, die durch Veränderungen der PTX-Bedingungen hervorgerufen wurden, werden als Metamorphose bezeichnet. Nicht inbegriffen sind hierbei die Vorgänge der Verwitterung. Die unterschiedlichen "Grade" der Metamorphose sind an der Anwesenheit charakteristischer Mineralassoziationen erkennbar. ESKOLA (1939) führte den Begriff der "metamorphen Fazies" ein, der nicht nur die Hauptparameter Druck und Temperatur, sondern auch den Pauschalchemismus des Ausgangsgesteins berücksichtigt. TURNER (1948) modifizierte ESKOLAs Definition etwas, indem er den Gleichgewichtszustand des metamorphen Endprodukts stärker betonte. Es muß nicht nur der primären Zusammensetzung des Ausgangsgesteins Rechnung getragen werden, sondern auch jeweiligen Stoffverschiebungen. Im folgenden

soll untersucht werden, in welcher Weise das Uran an der Metamorphose teilnimmt.

In metamorphen Gebieten sind Paragneise, d.h. Gneise, die aus Sedimenten entstanden sind, weit verbreitet. Aus diesem Grunde sollen zunächst die Hauptsedimentsgesteinstypen in Bezug auf ihren Urangehalt kurz besprochen werden. Nach einer Abschätzung von CLARKE (1924) kann man annehmen, daß etwa 4 % der oberen Erdkruste bis zu 10 km Tiefe aus Sedimenten besteht. Diese lassen sich für geochemische Übersicht grob in Tone, Kalke und Sandsteine unterteilen, von denen die Tone am weitesten verbreitet sind und ca. 70 % aller Sedimente ausmachen. SIMONEN (1962) schätzte jedoch, daß nur 1 % der suprakrustalen Gesteine Finnlands zu den reinen Typen gezählt werden kann. D.h., daß der Hauptanteil aus G e m i s c h e n von Tonen, Kalken und Sandsteinen besteht.

Die Urangehalte in diesen Gesteinen folgen relativ komplexen geochemischen Regeln, die hier nicht im einzelnen besprochen werden können. Eine beträchtliche Anzahl von Bestimmungen des Urans in sedimentären Gesteinen liegt vor. So bestimmte GOLDSCHMIDT (1926) den Mittelwert für den Urangehalt der Erdkruste mit 4 ppm, und zwar nicht aus primär kristallinen Gesteinen, sondern er zog Tone zur Analyse heran, die den feinsten Schlamm ehemaliger Gletscher darstellten und erst in jüngster Zeit in den Seen Skandinaviens abgelagert wurden.

BARANOV et al (1956) untersuchten eine Vielzahl (ca.180) Proben von Tonen unterschiedlichen Alters (präkambrisch bis quartär) der russischen Tafel. Sie stellten Urangehalte zwischen 3,2 und 5,9 ppm für diese Sedimente fest. ADAMS und WEAVER (1958), ADAMS, RICHARDSON, TEMPLETON, (1958) untersuchten ebenfalls eine große Anzahl toniger Sedimente aus allen Teilen der Vereinigten Staaten. 90 % ihrer Werte für den Urangehalt dieser Proben liegen zwischen 1,5 und 5,9 ppm Uran. Dieselben Autoren beschäftigten sich auch mit dem Urangehalt von Bentoniten, d.h. Tonen, die fast aus-

schließlich aus dem Mineral Montmorillonit bestehen. Dieses Mineral hat eine relativ offene Gitterstruktur und dadurch ein besonders hohes Adsorptionsvermögen. Als Durchschnittsgehalt von Uran von ca. 70 Proben ermittelten sie 5,0 ppm Uran.

Tone, die einem reduzierenden Milieu entstammen, enthalten oft besonders hohe Urankonzentrationen. In diesem Fall bewirkt die Reduktion von sechswertigem löslichen Uran die Ausscheidung von Mineralien des vierwertigen Uran, wobei häufig das vorhandene zweiwertige Eisen zu dreiwertigem Eisen oxidiert wird. So entstehen Tone mit wechselnden Lagen eisen- und manganführender Schichten, die gleichzeitig höhere Urangelhalte aufweisen. In ähnlicher Weise zeigen Tone, die phosphorhaltige Einschlüsse enthalten bedeutsame Urankonzentrationen in den phosphorreichen Lagen. Hier müssen knochenhaltige Rest in Betracht gezogen werden. Uran weist auch bedeutsame Affinität zu gewissen kohlehaltigen Substanzen auf. Die Existenz bestimmter uranhaltiger Kohleminerale oder organischer Uranverbindungen in schwarzen Faulschlammtönen ist noch nicht geklärt. Alle Komponenten sind feinst verteilt, so daß eine eindeutige Aussage in Bezug auf die uranführenden Komponenten äußerst schwierig ist.

KHARITONOVA (1964) bestimmte den Uran-, Thorium- und Kaliumgehalt von karbonischen Sedimentärgesteinen aus Tartarien durch γ -Strahlenzählung. Sie fand, daß die höchste Radioaktivität bei Tönen gefunden wird und daß Kalke die geringsten Werte zeigen. Sandsteine enthalten, wie der Quarz aus dem sie entstanden sind, im allgemeinen sehr wenig Uran. Sind jedoch beträchtliche Mengen an uranreichen Schwermineralien im Ursprungsgestein vorhanden, so können Sandsteine ebenfalls größere Urangelhalte aufweisen. Meist ist jedoch der Urangelhalt von Sandsteinen in den eingeschalteten tonigen Lagen, besonders wenn sie Kohle führen, gespeichert. Unter Umständen können Konzentrationen von Schwermineralien auftreten, die als Seifen sogar wirtschaftliche Bedeutung erreichen, jedoch trifft dies nicht für gewöhnliche Sandsteine zu.

Als dritte Gruppe der Sedimentgesteine sind nun die Kalke zu betrachten. Diese enthalten durchweg nur sehr geringe Mengen von Uran. Wieder muß auf die höheren Uranganhalte eventueller toniger Zwischengliederungen hingewiesen werden. BARANOV et al (s.oben) untersuchten ebenfalls ca. 120 Proben präkambrischer bis quartärer Kalke der russischen Tafel und bestimmten einen Mittelwert von 2,1 ppm Uran. ADAMS und WEAVER (s.oben) erhielten einen Mittelwert von 2,2 ppm Uran aus 54 Proben von Kalken Nordamerikas. HEIDE und PROFT (1960) fanden einen Mittelwert von 1,3 ppm für den Urangehalt von 12 Proben des Muschelkalks in Mitteldeutschland.

Zusammenfassend kann über die geochemische Verteilung des Urans bei der sedimentären Abfolge gesagt werden, daß sie das chemische Verhalten des sechswertigen Urans genau widerspiegelt. In der Analytik des Urans wird dieses Element leicht durch Adsorption an Gelen und Hydroxiden gebunden, genau wie in der Natur. Bei der fluorimetrischen Bestimmung von Uran wurde z.B. darauf hingewiesen, daß zweiwertiges Eisen "stört". Wie in der Natur reduziert zweiwertiges Eisen sechswertiges Uran zu der vierwertigen Stufe und letztere Verbindungen fluoreszieren nicht. Eisen(II) ist also ein "Löcher". Die Salze des vierwertigen Urans sind größtenteils unlöslich, während die der sechswertigen Stufe leicht löslich sind und zur Komplexbildung mit Anionen neigen. SHERBINA (1957), MILLER (1958), SHELDON (1959), RAFALSKII (1963), NAUMOV (1961) und YERMOYAYEV et al (1965) weisen auf die Gegenwart von löslichen Karbonat-, Phosphat-, Silikat- und Vanadat-Komplexen in den Oxidationsbereichen der Verwitterung hin. pH-Veränderungen und Reduktion spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle; das Uran wird daher leicht von Grundwässern transportiert und wieder abgeschieden. Vanadiumsalze können bikarbonathaltigen Lösungen Uran entziehen unter Bildung schwerlöslicher Uranvanadinminerale wie Carnotit und Tujamunit.

Ebenso wie in der magmatischen Abfolge, kann auch im metamorphen Bereich nur sehr selten die gesamte Abfolge von unbeeinflussten bis zu hochmetamorphen Gesteinen verfolgt werden. ADAMS und WEAVER (1958) untersuchten graue und grüne Schiefer Nordamerikas und fanden einen Mittelwert für den Urangehalt von 3,2 ppm Uran. PLILER und ADAMS (1959) beschäftigten sich mit den oberkretazischen Mancoschiefern der U.S.A. und ermittelten einen Durchschnittswert an 137 Proben von 3,7 ppm Uran. ADAMS et al (1958) untersuchten eine Reihe von Tonen, die teilweise in Tonschiefer und Schwarzschiefer übergangen. Letztere wiesen erhebliche Urangehalte auf, wie sie aus bituminösen Tonen zu erwarten waren. Die Tonschiefer jedoch zeigten etwas geringere Urangehalte und zwar Tone 4,2 ppm, Tonschiefer 4,0 ppm und 2,4 ppm. Daraus wurde geschlossen, daß bei der Metamorphose von Tonen eine Verringerung des Urangehalts festzustellen ist. Das ist durch die Ausquetschung von Wasser erklärlich, da dieses bei der Wegfuhr lösliches Uran abtransportieren kann.

Nur wenige Untersuchungen liegen vor, die sich ausschließlich und grundsätzlich mit der Verteilung von Uran in metamorphen Gesteinen befassen. Jedoch wurde die allgemeine Spurenelementverteilung in metamorphen Gesteinen verschiedentlich untersucht. Hieraus lassen sich bis zu einem gewissen Grade Schlüsse über das wahrscheinliche Verhalten von Uran bei der Metamorphose ziehen. McINTIRE (1963) berichtete über die allgemein gültigen Bedingungen für die Verteilung mehrerer Spurenelemente zwischen ko-existierenden festen Phasen und dem Gleichgewicht mit den dazugehörigen flüssigen Phasen. Er wies darauf hin, daß die Verteilung eines Spurenelements zwischen zwei nebeneinander auftretenden Mineralien als geologisches Thermometer und eventuell Barometer herangezogen werden kann. In metamorphen Serien sollte die Spurenelementverteilung von dem Grad der Metamorphose, d.h. den PTX-Bedingungen abhängig sein. Er beschäftigte sich mit dem diadochen Einbau von Spurenelementen in Kristallen und ver-

wies auf die Schwierigkeiten, Diadochie von Adsorption zu unterscheiden. MUMBRAUER (1931-1933) führte Versuche über den Einbau von Spurenelementen aus gesättigten Lösungen aus und fand, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit des Gastsalzes und die Ionengröße, sowie die Polarisierbarkeit des Fremdions von entscheidender Bedeutung sind.

HIGAZY (1952) untersuchte die Verteilung einiger Spurenelemente in einer metamorphen Gesteinsreihe in Co-Donegal, Irland. Hier stehen Epidioritgänge und Quarzite an, die in Biotitskarne und Glimmerschiefer übergehen und von HOLMES und REYNOLDS (1947) als eine basische Front angesehen werden. HIGAZY fand, daß die Spurenelemente im allgemeinen den Hauptelementen, die sie ersetzen können, folgen; d.h. die An- bzw. Abwesenheit eines Spurenelements ist durch die Mineralparagenese des jeweiligen Gesteins bedingt. Die Verteilung von Uran wurde nicht untersucht. SHAW (1954) fand bei der Untersuchung der Spurenelementverteilung einer metamorphen Serie der Appalachen, daß sich die Gehalte der Spurenelemente im allgemeinen nur wenig bei unterschiedlichen Graden der Metamorphose verschieben. Die untersuchten Gesteine reichen von fossilreichen Tonen am Connecticut river bis zu Sillimanit-Gneisen in den White Mountains von New Hampshire und weisen eine Reihe intermediärer metamorpher Fazien auf. Kupfer zeigt eine außerordentlich unterschiedliche Verteilung, die auf Unterschiede der Gehalte in den primären Tonen zurückzuführen ist. Nur Blei und Lithium weisen eine deutlich erkennbare Anreicherung bei fortschreitender Metamorphose auf, die mit einer Kalizufuhr in Verbindung gebracht wird, da Kalium und Blei vergleichbare Ionenradien besitzen. ADAMS et al (1959) untersuchten 63 von SHAWs Proben und fanden, daß die gesamte α -Aktivität weniger unterschiedlich als die Zirkoniumgehalte ist. NOCKOLDS und MITCHELL (1949) zeigten, daß die Verteilung der Spurenelemente in den Caledonischen Plutonen Schottlands hauptsächlich durch den Gittertyp der entsprechenden Mineralien und deren Alter bedingt ist. Werden also Mineralien gebildet, die den Einbau

eines Spurenelements erlauben, so wird sich dieses dort anreichern. Die Uranverteilung wurde nicht erläutert, da spektrographische Bestimmungsmethoden Anwendung fanden. EUGSTER (1959) fand bei der Untersuchung der Spurenelementverteilung einiger metamorpher Gesteine des Aar-Massivs, daß die Strontium-, Nickel- und Chromgehalte in Schieferen höher sind als in Phylliten. Er wies jedoch auf die unterschiedliche Herkunft der Ausgangsgesteine hin. Das Verhalten von Fe, Mg, Mn, Ti, V, Cr, Zr, Y und Sc wurde von KRETZ (1959) in den Grenville Gneisen untersucht. Er fand, daß die Verteilung dieser Spurenelemente nicht wesentlich vom Metamorphosegrad beeinflußt wird, sondern vielmehr durch die Stabilität der Mineralien bedingt ist, in die das Spurenelement eingebaut werden kann.

SATTERLY (1957) zeigte, daß die Uranvererzung in der Hali-burton-Bancroft Region, Canada, hauptsächlich an Gänge in Pyroxen-Graniten, Syenit-Pegmatiten, Leuko-Graniten und kataklastischen quarzreichen Granit-Pegmatiten gebunden ist. Die Schiefer und Migmatite, die meist das Nebengestein darstellen, enthalten durchweg nur geringe Mengen Uran.

TREMBLAY (1958) faßte die Uranverteilung in der Baeverlodge Region von Saskatchewan zusammen. Dieser Bezirk ist einer der Uranlagerstätten innerhalb des Canadischen Schildes. Alle anstehenden Gesteine sind präkambrische Metamorphite unterschiedlichen Grades. Pechblende tritt als ziegelrote (hämatisierte) Konkretionen auf, die allmählich in fast reine, schwarze, glänzende Massen übergeht. Im allgemeinen ist die Pechblende jedoch fein in schlierigen, lagenförmigen Partien verteilt. Das Nebengestein der sehr begrenzten, intensiven Vorkommen ist meist fast völlig taub und besteht aus früheren Sedimenten. Diese stehen heute als Quarzite, diopsidführende Quarzite, Quarz-Biotit-Schiefer mit und ohne Granat, Bändergneis, massige Gneise und Granite und deren Vermischungen, Augengneise und granitisierte Grauwackengneise an. Da bei der Prospektion Zählgeräte Anwendung fanden, die nicht sehr empfindlich waren, scheinen

keine Daten über die Urangehalte der "tauben" Nebengesteinspartien, die wirtschaftlich uninteressant waren, vorzuliegen.

LANG et al (1962) geben eine Übersicht der Uranvorkommen in der benachbarten Lake Athabaska Region. Im allgemeinen sind nur sehr geringe Urangehalte (1-2 ppm) in der hoch-metamorphen Tazin Serie, den granitisierten Teilen derselben Serie und den Gesteinen der Athabaska Gruppe vorhanden. Das Uran ist jedoch in Spalten und Klüften sehr eng begrenzter Gebiete stark angereichert, so daß lokale Konzentrationen von 0,25 % U_3O_8 häufig sind und Lagerstätten darstellen. Radioaktive Migmatite mit Pechblende-Vererzung werden auch vereinzelt gefunden. Keine genetische Erklärung für die geringen Spurenkonzentrationen im ganzen und den starken lokalen Anreicherungen liegen bis jetzt vor. Bei der Gunnar Mine ist die Pechblende ebenfalls (wie oben) mit Hämatit vergesellschaftet, während bei der Loredó Mine im selben Bezirk die höchsten Urangehalte in stark verwickelten Graphitschiefern zwischen kompetenten Quarziten auftreten. Letzteres Vorkommen könnte eine frühere Schwarzschieferformation darstellen.

Die Bancroft Region der Grenville Provinz in der Nähe des Cheddar Batholith (s.S.81) besteht zum Teil aus hochmetamorphen Sedimenten, die heute als Paragneise, Amphibolite und Marmore anstehen. Das metamorphe Nebengestein der Cheddar, Cardiff und Faraday Plutone weist nur geringe Radioaktivität auf (HEWITT, 1957).

LOBATÓ und FERROA (1958) diskutierten die Uranvorkommen in den präordovizischen Schiefern bei Pinhel, Portugal. Die Reihe der hier anstehenden Gesteine besteht aus graphithaltigen Schiefern, die Biotit und Autunit als Akzessorien aufweisen, sowie aus braungrauen Schiefern mit viel weniger Graphit, etwas Epidot und Chlorit nach Biotit und wesentlicher Infiltration von Autunit. Das Nebengestein besteht aus turmalinführendem, kaolinisiertem Gneis. Die höchsten Urangehalte (bis zu 0,27 % U_3O_8) fallen in den Schwarz-

schiefern an, die ursprünglich sedimentäre Bildungen darstellen und ihren Urangehalt übernommen haben sollen.

HEIER (1962) untersuchte eine metamorphe Serie von Gesteinen auf der Insel Langøy in Nord-Norwegen in Bezug auf ihre Gehalte von Uran und Thorium. Auf dieser Insel stehen von Osten nach Westen eine Anzahl von ehemaligen Sedimenten, Tuffen und Laven an, die heute hochgradige metamorphe Produkte darstellen. Er untersuchte die petrographischen und geologischen Verhältnisse und unterschied von Osten nach Westen die folgende Reihe metamorpher Gesteine mit zunehmendem Metamorphosegrad (Tab. 15).

Tab. 15

	Amphibolit/ Adergneis weniger als	Charnockit- Grenzserie	Gebänderte Granulite	Porphyrobla- stische, monzo- nit-Granulit
Uran ppm	1,0 - 1,5	1,0 - 1,5	1,5	1,5

Der Urangehalt ist also allgemein sehr gering und außerordentlich einheitlich. Weiter östlich stehen Gesteine an, die von einer retrograden metamorphen Phase beeinflusst wurden. Es werden Gneise, Monzonite und Quarzsyenitgänge unterschieden, deren mittlerer Urangehalt bei weniger als 1,0 ppm liegt. Die ganze Insel wird von jüngeren, unbeanspruchten roten Graniten anatektischer Herkunft durchsetzt, die Urangehalte zwischen 1,0 und 1,7 ppm aufweisen. HEIER nimmt daher an, daß Anatexis mit Oxidation des lokal entstehenden palingenen Magma verbunden war und daß diese Oxidation durch die thermale Dissoziation von Wasserdampf bedingt sein könnte. Dies führt zu der selektiven Wegfuhr von Uran. Er wies jedoch darauf hin, daß die Meinungen hierüber äußerst unterschiedlich sind und erwähnt als Beispiel die Arbeiten von YODER (1957), EUGSTER (1959) und CHINNER (1960), die auf die komplexe geochemische Natur metamorpher und anatektischer Vorgänge hinweisen.

HEIER und ADAMS (1965) untersuchten Paragneise unterschiedlichen Metamorphosegrades der Insel Langøy, Nord Norwegen, in Bezug auf ihren Thorium-, Uran- und Kaliumgehalt. Sie fanden, daß die Urankonzentration der Granulitfazies geringer ist, als die weniger hohen Metamorphosegrade und schlossen daraus, daß massgebende geologische Prozesse in der Erdkruste eine Anreicherung des Urans in den oberen Teilen der Erdkruste bedingen. Die von ihnen untersuchten Gesteine bestehen aus Monzoniten, die metamorph homogenisiert sind und mit Bändergneisen die am weitesten fortgeschrittene Phase der Metamorphose darstellen. Der Urangehalt wurde im Mittel als 0,39 ppm Uran angegeben und der Kaligehalt als 2,92 %. Gneise der weniger stark metamorphen Granulitfazies haben Urangehalte von 0,88 ppm und Kaligehalte von 2,05 % im Durchschnitt. Repräsentativ für die noch weniger beanspruchte hochtemperierte Amphibolitfazies sind Gneise, die einen Durchschnittsgehalt von 1,22 ppm Uran und 1,97 % Kali aufweisen. Proben der am wenigsten metamorph beanspruchten Epidot-Amphibolit- bis Amphibolitfazies aus benachbarten Gebieten haben Urangehalte von 3,45 ppm Uran.

HEIER und RHODES (1966) bestimmten die Konzentrationen von Uran, Thorium und Kalium in den Graniten und Gneisen des Rum Jungle Massivs in Nordaustralien. Dieser Komplex bildet den Kern eines erodierten Doms, der aus schwach metamorphen Metasedimenten besteht. Sechs Hauptgesteinstypen lassen sich unterscheiden: Als älteste werden Gneise und Schiefer angesehen, deren Mittlere Urangehalte 6,5 ppm sind. Darauf folgen Granitgneise mit 5,3 ppm Uran, Metadiorite (3,6 ppm Uran), grobkörnige Granite (8,6 ppm Uran), porphyritische Granite (7,5 ppm Uran) und abschließend leukokrate Granite mit 16,2 ppm Uran als die jüngsten Gesteine. Auf Grund der ca. doppelt so hohen Urangehalte im Vergleich zu anderen ähnlichen Gesteinen, kommen sie zu dem Schluß, daß hier eine Urananreicherung eines ganzen Komplexes stattgefunden hat. Es wird vermutet, daß die umgebenden Gesteine ihren gleich-

falls hohen Urangehalt dem Rum Jungle Komplex verdanken, aus dem Uran bei geringer (retrograder ?) Metamorphose weggeführt wurde. Der Durchschnittsgehalt an Uran des ganzen Gebiets beträgt ca. 10,2 ppm, der des benachbarten Waterhouse Komplex 12,8 ppm Uran. Diese Gehalte sind sehr viel höher als die Urangehalte der Granite Südaustraliens (s.S.75).

LAMBERT und HEIER (1967) untersuchten ungefähr 400 Proben des Australischen Schildes auf ihren Uran-, Thorium- und Kaliumgehalt. Sie beschränkten sich auf Gneise und die mit ihnen vergesellschafteten Granite, die zum Teil anatektischen Ursprungs sind (WILSON, 1960). Es wurde gefunden, daß die Urangehalte der unterschiedlichen metamorphen Fazien (felsisch - amphibolitisch und hornblende-granulitisch) und der intrusiven Schildgrante verhältnismäßig gleichartig sind. Jedoch weisen Gesteine gleicher Pauschalzusammensetzung, die der Pyroxengranulit-Subfazies angehören, eine deutliche Uranverarmung auf. Die mafischen Glieder der untersuchten Gesteinsverbände zeigten keine unterschiedlichen Urangehalte bei unterschiedlichem Metamorphosegrad. Zusammenfassend wurde gefunden, daß der Urangehalt sich während der Metamorphose nicht wesentlich verändert, daß aber nach Erreichen eines intrusiven Stadiums, die (darunter liegenden) tieferen Zonen an Uran verarmen.

5. Verhalten des Urans anhand einiger ausgesuchter Beispiele

Die vorliegende Arbeit hat letztenendes den Zweck, das geochemische Verhalten des Urans in der metamorphen und anatektischen Abfolge anhand einiger ausgewählter Beispiele zu demonstrieren. Die benutzten Beispiele bieten sich deshalb an, weil ihre Petrogenese bereits im wesentlichen bekannt ist, und die geochemische Untersuchung der mobilen Hauptkomponenten, vor allem Natrium, Kalium und Kalzium gleichzeitig erfolgen konnte.

5. 1. Verteilung des Urans in Gneisen und anatektischen Mobilisaten des Schwarzwalds

Die im Schwarzwald anstehenden Gesteine wurden in Bezug auf ihre Genese von einer Anzahl von Bearbeitern untersucht. Unter den neueren Untersuchungen sind die Arbeiten von HOENES (1940-1956) über den südwestlichen und südlichen Teil des Grundgebirges, MEHNERT (1951-1965) über den mittleren Schwarzwald, wie auch REIN (1952), BÜSCH (1954, 1966) und BARTHEL (1966) zu erwähnen.

Die Gesteinsverbände bestehen aus Ortho- und Paragneisen, ihren heterogenen Mischprodukten, sowie den daraus hervorgehenden anatektischen Mobilisaten und zum Teil aus metamorph kaum beanspruchten (fossilleeren, devonischen ?) Schieferen. Die Wechselwirkungen zwischen den Intrusivabfolgen und ihren Nebengesteinen, wie auch die anatektische Wiederaufschmelzung von Altbeständen, verbunden mit metamorphen Differentiationsvorgängen geben modellartig Aufschluß über die Prozesse der Magmenbildung in den Teilen der Kruste, die sich der direkten Beobachtung im allgemeinen entziehen. Während dieser Vorgänge kommt es zur Bildung intrusionsfähiger leukokrater Bestandteile unter Zurücklassung mafitischer Restbestände, die als eine der markantesten Indizien für anatektische Wiederaufschmelzungen

anzusehen ist.

Im mittleren und südlichen Schwarzwald lassen sich ältere (prävariskische) Gneismassive erkennen, die unterschiedlich stark (bis völlig) homogenisierte Anteile besitzen und durch jüngere Intrusionen granitischer und granodioritischer Gesteinstypen in einzelne Schollen zerlegt sind. Starke tektonische Durchbewegungen komplizieren den an sich schon verwickelten Aufbau weiter, wobei jedoch unterschiedliche metamorphe Phasen nicht immer erkennbar sind (Polymetamorphose).

Neben den petrographischen Untersuchungen wurde das geochemische Verhalten des Stoffhaushalts während der Umwandlungen ebenfalls verfolgt, da es von größtem Interesse ist, festzustellen, ob bei der Anatexis eine Stoffzu- oder -wegfuhr erfolgt. Es ist nicht nötig, die Beteiligung aller Elemente des Gesteinschemismus dabei gleichzeitig zu verfolgen (MEHNERT, 1967), sondern man wird vorzugsweise die Migrationen derjenigen Elemente betrachten, deren Rolle die Vorgänge am stärksten beeinflußt, oder beeinflussen scheinen. Am geeignetsten für die Untersuchung des Stoffhaushalts erweisen sich hierbei die Alkalien, die sich äußerst mobil verhalten (leukokrate Mobilisate -Na/Ca und biotitreiche Restite /K). MEHNERT und WILLGALLIS (1957) untersuchten den Alkalihaushalt der im Schwarzwald weit verbreiteten Paragneise und der dazugehörigen Meta- und Diatexite und fanden Stoffverschiebungen, aber keine wesentlichen Zu- oder Wegfuhren der Alkalien bei den von ihnen betrachteten Vorgängen (s.S.108, Abb. 16, für die Verteilung des Urans). Die komplizierten Gesetze, denen die Alkaliverteilung unterliegt, lassen sich teilweise dadurch erklären, daß die pegmatoiden in situ Mobilisate (Na-reich) ihren Alkalibestand aus dem Nebengestein beziehen (stofflich konservative Metamorphose), während die Differentiate der Intrusivabfolge (K-reich) aus dem Magma entstehen. Bei völliger Aufschmelzung gehen beide Typen ineinander über,

so daß in größeren Bereichen eine Stoffverschiebung nicht mehr zu verfolgen ist. Die gleichen Autoren (MEHNERT und WILLGALLIS, 1961) konnten bei dem Malsburger Granitpluton (Schwarzwald) einen Schalenbau anhand der Alkaliverteilung nachweisen, der auch später (1966) durch BARTHEL bei der Untersuchung der Verteilung des Thoriums und Urans im gleichen Pluton bestätigt wurde.

Ähnlich fand BÜSCH (1964), daß bei der Bildung quarzdioritischer Mobilisate unter Zurücklassung mafitischer Restite aus einem Altbestand von Biotit-Hornblende-Gneisen und Amphiboliten keine wesentlichen Stoffverschiebungen im Chemismus (wohl aber Änderungen der Paragenesen) stattfinden. Diese lassen sich nur im Kleinbereich erkennen, ohne daß die angenommenen Differentiationsweiten zwischen Altbestand und Mobilisat wesentlich mehr als wenige Dezimeter betragen (Uranverteilung: s.S. 114, Abb. 18).

Die Geochemie des Urans in den untersuchten Gneisen und Anatekiten des Schwarzwalds (Abb. 16) zeigt eine bemerkenswert geringe Variationsbreite des Urans. Einzelne erhöhte Uranwerte oder vollständige Differentiationsreihen steigender Urangelhalte, wie sie bei Graniten und ihren Folgeprodukten auftreten, sind hier nicht beobachtet worden.

Die Projektionspunkte der Analysen petrographisch zusammengehöriger Gesteinsgruppen liegen im U/K_2O -Diagramm ebenfalls in einem engen Bereich beieinander. Das bedeutet, daß sowohl die gemessenen Kalium- als auch die Urangelhalte charakteristisch sind für diese bestimmte Gesteinsgruppe, und ihre Heterogenität wenigstens größenordnungsmäßig angegeben werden kann. Das bedeutet andererseits, daß systematische Anreicherungen oder Verarmungen an Uran insoweit nur nachzuweisen sind, als sie diese natürliche, primäre Heterogenität übertreffen.

Die Hauptgruppe der Altbestände, auf die sich die anatektischen Mobilisationen beziehen, sind Paragneise intermediärer Zusammensetzung (Kreise). Sie bilden ein relativ weitge-

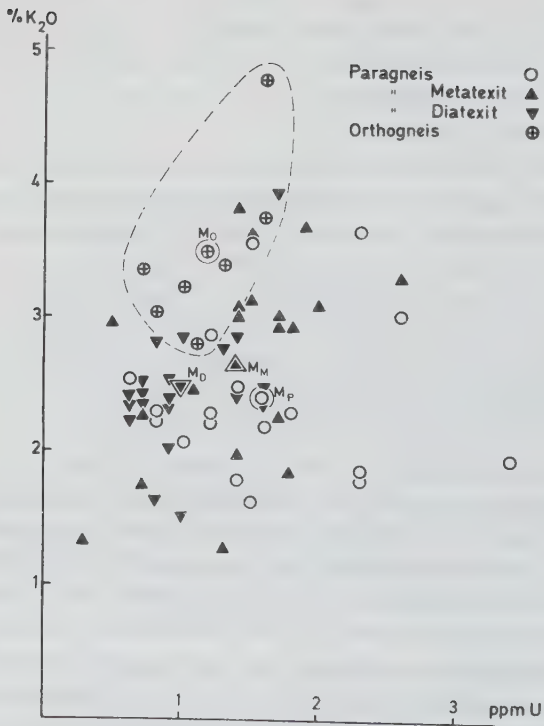


Abb. 16 Diagramm U/K_2O von Gneisen des Schwarzwalds und ihren anatektischen Mobilisaten

streutes Feld, das eine erhebliche natürliche Heterogenität nicht nur bezüglich des Kaliumgehalts, sondern auch des Urangehalts erkennen läßt. Die relativ große natürliche Streubreite entspricht völlig den früher bereits beobachteten Ergebnissen. Sie beruht auf dem heterogenen Charakter des meta-arenitischen Ausgangsmaterials der Paragneise (Grauwacken, Subgrauwacken usw.). Der Mittelwert von 17 typischen Paragneisen des mittleren - und Hochschwarzwalds liegt hiernach bei etwa 2,4 % K_2O und 1,6 ppm Uran.

Bemerkenswert, weil unerwartet, ist die Tatsache, daß die mit den Paragneisen vergesellschafteten Orthogneise einen noch niedrigeren Urangehalt haben (Mittelwert 1,2 ppm Uran, Kreise mit Kreuz). Wie allgemein aus der Literatur bekannt ist, und auch die folgenden Abbildungen (19-21) zeigen, enthalten Granite und verwandte Gesteine im allgemeinen Urangehalte von mehreren bis zu zehn ppm und darüber. Nimmt man an, daß die Orthogneise des mittleren Schwarzwalds aus Graniten entstanden sind, so ist ihr geringer Urangehalt schwer erklärbar. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß bereits MEHNERT (1953), sowie REIN (1952) die Orthogneise nur zum geringsten Teil als Derivate von Graniten gedeutet haben. Nur der innerste Kern der Orthogneiszüge hat granitischen bzw. aplitgranitischen Charakter, während die Hauptmasse granodioritischen bis quarzdioritischen Charakter hat. Diese Hauptmasse ist als breite Ausgleichszone zwischen Orthogneisen sensu stricto und Paragneisen anzusehen. Sie wurde dementsprechend genetisch als homogene bzw. heterogene Mischgneiszone ("Amphogneise") ausgeschieden. Der auffällig geringe Urangehalt dieser Gneise gibt nunmehr einen weiteren Hinweis auf die besondere Natur dieser Mischgneiszone, deren petrogenetische Erklärung jedoch allein aus diesem Kriterium heraus nicht gegeben werden kann.

Von besonderem Interesse sind die anatektischen Mobilisationsprodukte der Paragneise (schwarze Dreiecke). Es war bereits aus der bisherigen Bearbeitung dieser Gesteinsserie durch MEHNERT und WILLGALLIS (1957) bekannt, daß eine wesentliche

geochemische Veränderung durch anatektische Mobilisation nicht eintritt. Trotz starker interner Stoffsonderungen bleibt der Gesamtchemismus im Bereich der natürlichen Streubreite der Einzelanalysen praktisch unverändert. Diese Feststellung konnte nun anhand des Urangehalts bestätigt werden. Die Mittelwerte der Paragneise (M_P) und der Metatextite (M_M) zeigen einen nur etwa 0,2 ppm verschiedenen Urangehalt. Dieser Unterschied ist in Anbetracht der Streubreite der Einzelwerte als geochemisch nicht signifikant zu betrachten. Auch der Unterschied zu dem Mittelwert der Diatextite (M_D) ist mit 0,6 ppm relativ gering. Jedoch ist eine Abnahme des Urangehalts gegenüber den Paragneisen in etwa dieser Größenordnung durchaus plausibel, weil der Plagioklasgehalt der Diatextite sich im allgemeinen als höher erwiesen hat als derjenige der Paragneise. Dieser erhöhte Feldspatgehalt war bisher als Differentiationsphänomen, wenn auch relativ geringen Ausmasses, angesprochen worden. Die Verringerung des Urangehalts würde dieser Auffassung entsprechen, da die Plagioklasanreicherung offenbar einem Verdünnungseffekt wie auch an anderer Stelle nachgewiesen werden konnte (BARTHEL, 1966).

Zusammenfassend darf aus den Analysen dieses Diagramms (Abb.16) geschlossen werden, daß bei der Anatexis von Paragneisen im Schwarzwald keine wesentliche Veränderung des Urangehaltes eintritt. Ein leichter Verdünnungseffekt durch Plagioklasanreicherung ist offenbar als Sekundäreffekt anzusehen. Die in der Literatur zum Teil betonte geochemische Analogie zwischen Kalium und Uran ist aus dem Diagramm nicht abzuleiten. Vielmehr ist der primäre Unterschied im Kaliumgehalt der Ortho- und Paragneise für den Urangehalt völlig uncharakteristisch. Das zeigt, daß die Entstehungsprinzipien der hier untersuchten Gesteinsarten für Uran und Kalium verschiedenen Wegen folgen.

5.2. Verteilung des Urans in Gneisen und anatektischen Mobilisaten der Svekofenniden

Die im vorangehenden Abschnitt untersuchten geochemischen Beziehungen im Schwarzwald sollten an einem weiteren wesentlich großräumigeren Beispiel aus den Svekofenniden überprüft werden. Die Svekofenniden Mittelschwedens und Südwest-Finnlands stellen ein petrographisch gut untersuchtes Gebiet überwiegend meta-arenitischer Gneise und ihrer Mobilisationsprodukte dar. Unterschiede zum Schwarzwald liegen vor allem darin, daß die metamorphen Altbestände weniger den intermediären Gruppen der Meta-Grauwacken angehören als vielmehr den stärker aufbereiteten Gruppen der Meta-Quarzite und Meta-Arkosen. Letztere zeigen Übergänge zu metavulkanitischen Typen, die in den Svekofenniden als "Leptite" zusammengefaßt werden.

Diese Serie von Gneisen recht unterschiedlicher Zusammensetzung kann für den vorliegenden Zweck zusammengefaßt werden (Abb.17, Kreise und verschiedene Signaturen). Wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, tritt eine Gruppenbildung auf Grund des Kaliumgehaltes deutlich hervor. Diese Gruppenbildung ist jedoch für den Urangehalt völlig uncharakteristisch. Auch hier wieder ist wie in Abb. 16 ein allgemein sehr geringer Urangehalt von 0 bis 2 ppm festzustellen. Nur selten steigt der Gehalt über 2 ppm an, und es ist anzunehmen, daß dann besondere petrogenetische Verhältnisse vorliegen (s.u.).

Die anatektischen Mobilisate (Dreiecke) zeigen völlig das gleiche Verhalten wie diejenigen des Schwarzwaldes. Sie haben etwa den gleichen Urangehalt wie die Gneise, aus denen sie entstehen. Lediglich in wenigen Fällen, die im Diagramm Abb. 17 durch eine Analyse (Metatexit, biotitreich, bis 37 ppm) wiedergegeben ist, wird offenbar durch Biotitanreicherung in "Restiten" (s.u.) der primär niedrige Urangehalt konzentriert.

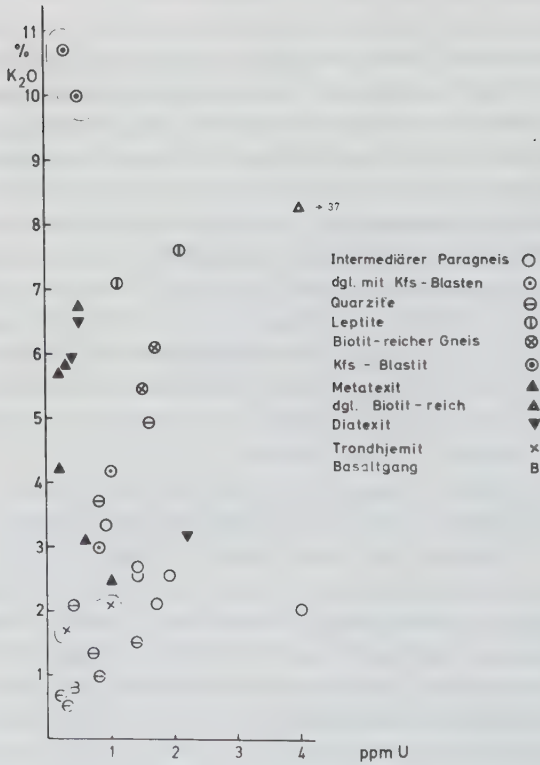


Abb. 17 Diagramm U/K₂O von svekofennidischen Meta-Areniten und zugehörigen anatektischen Mobilisaten

Bemerkenswert ist, daß die im svekofennidischen Grundgebirge weit verbreitete Kalifeldspat-Blastese keine Urananreicherung bringt (Kreise mit Punkt). Trotz extrem hoher Kaliumwerte von 10-11 % K_2O ist der Urangehalt dieser Proben sehr niedrig (weniger als 1 ppm U). Das entspricht der auch schon von BARTHEL (1966) gemachten Feststellung, daß durch Kalifeldspat-Blastese keine Urananreicherung erfolgt, sondern durch den bereits besprochenen Verdünnungseffekt eine Uranverarmung. Hiermit ist erneut die oben angeführte These bestätigt, daß die vielfach postulierte geochemische Analogie von Kalium und Uran, in diesem Bereich jedenfalls, nicht zutrifft.

Zu erwähnen ist am Schluß, daß intrusive Trondhjemite (Kreuze), die als palingene Mobilisationsprodukte von Pargneisen angesehen werden, ebenfalls einen sehr geringen Urangehalt von 0 bis 1 ppm haben, wie die Gneise aus denen sie vermutlich entstanden sind. Allerdings zeigen auch andere, völlig ortsfemde basische Intrusivgesteine, wie z.B. ein Basaltgang, ebenfalls derartig geringe Werte.

5.3. Verhalten des Urans bei hornblendeführenden Gneisen des Schwarzwalds und ihren dioritischen Mobilisationsprodukten

Wesentlich komplizierter verlaufen die Reaktionen bei anatektischen Mobilisationen in hornblendeführenden Gneisen des Schwarzwalds, da hier die Reaktion Hornblende = Biotit und die sich daran anschließenden allgemeinen Mineralreaktionen das Bild bestimmen (BÜSCH, 1964). Die bei diesen Reaktionen beobachteten starken geochemischen Stoffverschiebungen konnten auch für den Urangehalt bestätigt werden (Abb.18, Seite 114). Als Altbestand treten in dieser Gruppe vor allem Amphibolite und Biotit-Hornblende-Gneise auf. Ihr Urangehalt ist, wie bei den übrigen Gneisen,

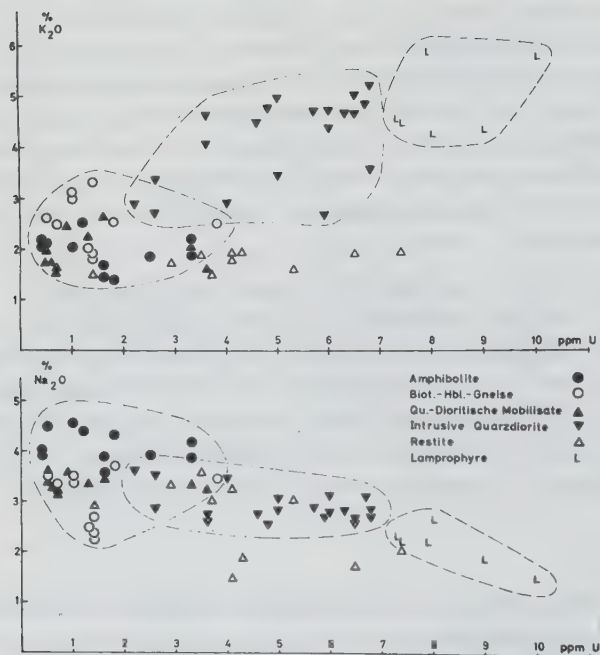


Abb. 18 Diagramm U/K_2O und U/Na_2O von hornblende-führenden Altbeständen im Schwarzwald und zugehörigen anatektischen Mobilisaten

relativ niedrig, wenn auch im Durchschnitt etwas höher als bei den Paragneisen (s.S.108, Abb.16, zwischen 2 und 4 ppm). Bemerkenswert ist noch, daß zwischen den Amphiboliten und den Biotit-Hornblende-Gneisen kein wesentlicher Unterschied im Urangehalt besteht. Sie unterscheiden sich lediglich in K-Gehalt.

Im ersten Stadium der anatektischen Mobilisation führen diese Altbestände dioritische in-situ Mobilisate. Geochemisch konnte bezüglich ihrer Bildung von BÜSCH (1964) nachgewiesen werden, daß trotz erheblicher interner Stoffverschiebungen durch die oben genannten Mineralreaktionen eine Stoffkonstanz im Bereich Altbestand + Mobilisat festzustellen ist. Diese Stoffkonstanz konnte nunmehr auch für den Urangehalt der dioritischen Mobilisate (schwarze Dreiecke mit Spitze nach oben) bestätigt werden.

Erst bei verstärkter Mobilisation treten Stoffverschiebungen ein, die über den Bereich der untersuchten Gesteinsproben hinausführen. Sie liegen zunächst im dm- bzw. m-Bereich, nehmen aber bald Ausmaße an, die einen Rückbezug auf das Ausgangsmaterial nicht mehr erlauben. Diese intrusiven Quarzdiorite (schwarze Dreiecke mit Spitze nach unten) sind durch einen deutlich höheren Urangehalt von etwa 3 bis 7 ppm charakterisiert. Bemerkenswert ist, daß gleichzeitig der Kaligehalt durch Zufuhr von Kalifeldspat ansteigt, so daß hier die in den vorigen Beispielen vermißte geochemische Analogie von Kalium und Uran realisiert ist. Es ist aber festzuhalten, daß hier nicht eine einfache in-situ Blastese von Kalifeldspat vorliegt, sondern mit Sicherheit eine magmatische Umschmelzung, wie aus dem Gefüge der Intrusivdiorite klar ersichtlich ist (BÜSCH, Abb.18). Die Analogie von Kalium und Uran dürfte daher in diesem Falle als gemeinsame Ursache eine magmatische Differentiation haben, die sowohl zur Anreicherung von Kalium als auch Uran führte (s.Abb.21).

Daß beide Vorgänge keineswegs prinzipiell zusammengehören, zeigt das Verhalten der Restite (leere Dreiecke). Hier trifft zwar ebenfalls eine deutliche Anreicherung des Urans ein (bis etwa 8 ppm), aber der Kaligehalt bleibt relativ niedrig (etwa 2 % K_2O). Das liegt offenbar daran, daß der Kaliumgehalt der Restite im wesentlichen an Biotit gebunden ist, der aus dem Altbestand stammt und nur lokal konzentriert wurde.

Ein völlig aberrantes Verhalten zeigen einige Lamprophyre, die in dem untersuchten Bereich in Form von scharf abgesetzten Gängen auftreten. Bei ziemlich hohem K-Gehalt (4-6 % K_2O) haben sie Urangehalte von 7-10 ppm. Diese hohen Uranwerte wurden in anderen Lamprophyren nicht gefunden, und es erhebt sich damit die bekannte Frage nach der Herkunft der Lamprophyre. Die kürzlich von WIMMENAUER und HAHN-WEINHEIMER (1966) für einige schwarzwälder Lamprophyre geäußerte Ansicht, daß es sich auf Grund geochemischer Befunde im wesentlichen um Verwandte oder Abkömmlinge von Mantelgesteinen handelt, kann hiernach für die Lamprophyre im allgemeinen auf Grund ihres niedrigen Urangehaltes bestätigt werden. Jedoch kommen offenbar daneben aberrante Typen vor, wie diejenigen der Abb.18, die durch höheren Urangehalt charakterisiert sind. Wie weit diese Tatsache durch Assimilation von uranreichen Krustengesteinen (Restiten ?) zu erklären ist, kann hier nur angedeutet, nicht entschieden werden. Immerhin ist eine Verwandtschaft von gewissen Lamprophyren zu Restiten anatektischer Mobilisationsgesteine aus der allgemeinen Mineralentwicklung heraus durchaus als gegeben anzusehen. Jedoch scheint im allgemeinen der geochemische Einfluß von juvenilen Mantelgesteinen zu überwiegen.

5.4. Uranverteilung in Kalifeldspat-Blastiten nach Devongrauwacken und -Schiefern (südlicher Schwarzwald)

Das bekannteste Beispiel einer reinen Kalifeldspat-Blastese (Feldspatisierung) von Paragneisen bis zu granitischen Typen befindet sich im Schwarzwald am südlichen Kontakt des Randgranits, und zwar besonders im Wiesental bei Geschwend. Hier wird das Nebengestein des Randgranits durch fossilführende Grauwacken, Subgrauwacken und Schiefer des Oberdevons gebildet, die in einem mehrere 100 Meter breiten Angleichungskontakt durch den Randgranit felspatisiert ("granitisiert") wurden. Die Kalifeldspat-Blastese setzt sich bis in den eigentlichen Randgranit fort, wodurch ihr relativ junges Alter gegenüber der Intrusion des Granitplutons bewiesen wird.

In Abb. 19 sind die Devongesteine durch leere Kreise dargestellt. Sie belegen ein relativ einheitliches Feld, dessen Urangelhalte etwa 1-6 ppm, und dessen K-Gehalte bei 1-4 % K_2O liegen. Das entspricht den Normalwerten intermedärer Arenite, wie bereits in den vorigen Abbildungen gezeigt worden ist. Durch die Kalifeldspat-Blastese wird der K-Gehalt naturgemäß stark erhöht, und zwar auf etwa 4 - 6 % K_2O , während der Na_2O -Gehalt etwa unverändert bleibt (unteres Diagramm). Interessant ist nun, daß sich bei der Feldspat-Blastese der Urangelhalt ebenfalls ganz beträchtlich, und zwar bis etwa 11 ppm erhöht (Kreise mit Punkt). Das widerspricht den bisher an anderen Beispielen von Kalifeldspat-Blastiten beobachteten Ergebnissen (s. Abb. 17 und BARTHEL, 1966).

Diese Urananreicherung ist um so bemerkenswerter, als der Randgranit selbst keineswegs besonders hohe Urangelhalte zeigt. Die wenigen Analysen (Kreuze) geben allerdings nur einen vorläufigen Überblick über die Zusammensetzung des Randgranits. Hier sind offenbar weitere Untersuchungen not-

wendig, um das andersartige Verhalten der Feldspatiationsgesteine in diesem Falle zu erklären. So ist z.B. darauf hinzuweisen, daß die Blastese offensichtlich unter erheblicher parakristalliner Deformation erfolgte, wodurch eine gewisse nachträgliche Uraninfiltration erklärbar würde, während die Feldspatiation ohne Urananreicherung (s.o.) im wesentlichen statisch erfolgte.

5.5. U/K-Gehalte svekofennidischer Granite und ihrer Differentiationsprodukte

In den Abbildungen 20 und 21 wurden Granite und ihre Differentiationsprodukte bezüglich ihres Urangehalts in Abhängigkeit vom Kaliumgehalt dargestellt und untersucht. Abb. 20 gibt eine Übersicht über eine Reihe der bekanntesten svekofennidischen Granite (VASTERVIK-Granit, Hangö-Granit, Rapakiwi-Granit (MARMO (1962), HÄRME (1965)). Der zu älteren Gruppe granitoider Gesteine gehörige Västervik-Granit (Kreuze) ist ebenso wie seine hybride Randfazies und seine pegmatoiden Derivate, relativ arm an Uran (max. 5 ppm Uran). Diese Gruppen unterscheiden sich daher hauptsächlich durch ihre Kaliumgehalte.

Deutlich höhere Uran-Werte zeigt der (jüngere) Hangö-Granit (auf der Spitze stehenden Quadrate). Während der Kaliumgehalt etwa in der gleichen Größenordnung wie bei dem Västervik-Granit liegt, steigt der Urangehalt auf etwa 5 - 10 ppm an und nimmt sogar in einigen Differentiationsprodukten bis auf 15 ppm und mehr zu. Bei den sehr hohen U-Werten handelt es sich offenbar um Gesteine, die eine gewisse anatektische Restitbildung (Biotitanreicherung) erkennen lassen. Auf jeden Fall ist hier die Urananreicherung im Verlauf der granitischen Differentiation unverkannbar.

Dagegen ist es erstaunlich, daß die jüngste Granitgruppe, der Rapakiwi-Granit, wieder ganz "normale" Uranwerte zeigt,

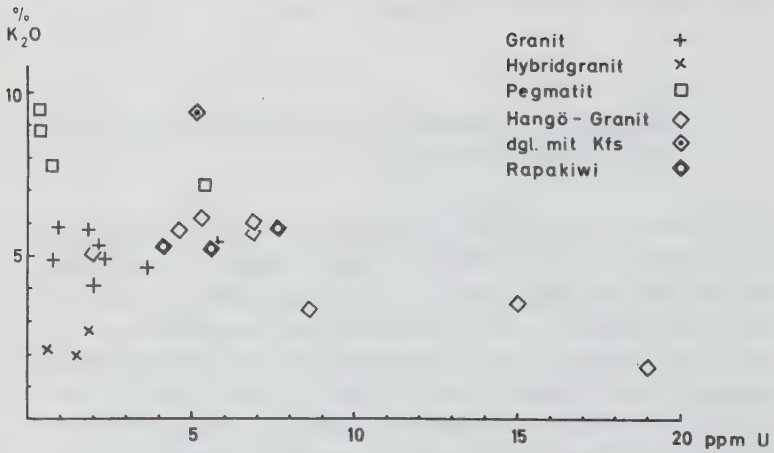


Abb. 20 Diagramm U/K_2O svekofennidischer Granite und ihrer Differentiationsprodukte

obwohl er seiner Mineralzusammensetzung nach bereits einen vorgeschrittenen Differentiationsprozess entstammen dürfte. Hier zeigt sich, daß jedes Magma offenbar seinen Urangehalt primär mitbringt und erst später durch magma-eigene Differentiation anreichert (s.auch BARTHEL, 1966).

5.6. U/K-Gehalt der Fichtelgebirgsgranite und ihrer Differentiationsprodukte

Die Fichtelgebirgsgranite können auf Grund ihrer allerdings unbauwürdigen Uranlagerstätten als geochemisch besonders interessant gelten. Die Abb. 21 zeigt zunächst eine sehr bemerkenswerte Tatsache, nämlich, daß die untersuchten Proben sich im Kaliumgehalt so gut wie garnicht, im Urangehalt dagegen sehr stark unterscheiden. Anders ausgedrückt bedeutet das, daß die Fichtelgebirgsgranite vor allem durch ihren Urangehalt geochemisch gegliedert werden können, eine Tendenz, die bis zu einem gewissen Grade schon bei den svekofennidischen Graniten zu beobachten war. Auch hier wieder hat der am häufigsten vertretene Normalgranit (Kreuze) einen relativ niedrigen Urangehalt von etwa 1-5 ppm, was etwa den auch bei anderen Graniten gefundenen Gehalt durchaus entspricht (Abb.20). Auch aplitische Differentiate unterscheiden sich noch nicht wesentlich von diesen Werten (Quadrate). Erst der grobkörnige Granit, der eine deutlich jüngere Intrusion darstellt, zeigt eine Urananreicherung bis maximal etwa 15 ppm. Schließlich führt der jüngste, sog. Zinngranit bis maximal zu Urangehalten von 35 ppm. Diese Anreicherung steht unverkennbar in genetischem Zusammenhang mit der lokal intensiven hydrothermalen Uranvererzung, da letztere, z.B. im Steinbruch "Fuchsbau", eindeutig an diesen stark differenzierten, uranreichen Granittyp gebunden ist.

Im Ganzen liegt also hier ein Beispiel für eine starke Urananreicherung durch granitische Differentiation vor, die bei verschiedenen anderen Graniten in ähnlicher Weise beobachtbar ist, hier aber aus allgemein geochemischen Gründen offenbar besonders weit vorangeschritten ist.

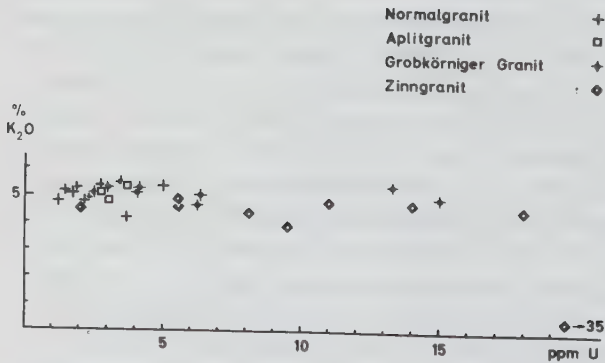


Abb. 21 Diagramm U/K_2O von Graniten des Fichtelgebirges und ihrer Differentiationsprodukte

6. Zusammenfassung und Ergebnisse

Die hier gegebenen Beispiele (Abb. 16-21) können als typische Repräsentanten jeweils eines gewissen Entwicklungsabschnittes der Uran-Verteilung in der endogenen Gesteinsbildung des tiefen Grundgebirges angesehen werden. Dabei geben die Beispiele aus den deutschen Mittelgebirgen im allgemeinen einfachere und daher leichter überschaubare Zusammenhänge wieder, während die skandinavischen Beispiele in einem wesentlich größerem Rahmen zur Kontrolle der gefundenen Ergebnisse dieselben oder ganz ähnliche Zusammenhänge wiedergeben.

Als erstes Ergebnis darf festgehalten werden, daß durch reine, geochemisch "konservative" Metamorphose der Urangehalt der Ausgangsgesteine nicht wesentlich verändert wird. Das entspricht völlig den bisherigen Befunden bei Makro- und Spurenelementen (SHAW, 1954; ADAMS, 1959; MEHNERT, 1951). Es ist aber interessant und war übrigens nicht vorherzusagen, daß auch das Uran sich diesem konservativen Verhalten der übrigen Elemente anschließt. Damit ist erwiesen, daß die Urangehalte nicht etwa, wie von manchen Forschern vermutet, durch Sekundärprozesse stark verschoben werden und daß die leichte chemische Mobilisierbarkeit des Urans bei den hier vorliegenden Prozessen einer konservativen Metamorphose nicht in Erscheinung tritt.

Auch durch anatektische Phänomene, so lange sie sich als in situ-Mobilisationen auswirken, tritt keine wesentliche Verschiebung der Urangehalte ein. Dies ist ein neues und bisher nicht vorhersehbares Ergebnis. Man sollte eigentlich annehmen, daß lokale Aufschmelzungen das als leicht mobilisierbar geltende Uran stärker beeinflussen, als es tatsächlich der Fall ist. Offensichtlich hält sich auch hier das Uran an die übrigen Makro- und Spurenelemente, die sich nach MEHNERT (1951) bei anatektischen in situ-Mobilisationen ebenfalls geochemisch konservativ verhalten.

Erst bei relativ hochgradigen anatektischen Umwandlungen ("Diatexis") tritt eine merkliche Verschiebung des Uran-gehaltes ein, und zwar erstaunlicherweise eine Abnahme, die wohl im wesentlichen als Verdünnungseffekt durch beginnende in situ-Mobilisation (Plagioklasanreicherung) zu erklären ist.

Das gleiche liegt vor bei Kalifeldspatanreicherungen, (Feldspatisierung, Granitisierung) durch einfache (statische) Blastese. Obwohl hier Kali-Zuführen unverkennbar sind, die nach allgemeiner Ansicht aus gasförmigen, kalireichen Substraten von magmatischen Differentiationen gebildet werden, kann auf diesem Wege eine Urananreicherung offenbar völlig ausbleiben. Umgekehrt kann sich jedoch auf diesem Wege auch eine gewisse Urananreicherung ergeben, wenn durch hydrothermale Zufuhr während relativ später intensiver Durchbewegung eine Infiltration von niedrigtemperierten Uranlösungen erfolgt.

Granite enthalten offenbar in den meisten Fällen primäre Urangehalte von nur wenigen ppm Uran. Jeder Granitpluton scheint dabei durch einen bestimmten Urangehalt charakterisiert zu sein. Erst durch die granitische Differentiation tritt im allgemeinen eine Urananreicherung ein, die offenbar in besonderen Fällen (hydrothermale Differentiation?) recht erhebliche Werte einnehmen und bis zu ausgesprochenen Uranlagerstätten führen kann.

Eine geochemische Parallelität zwischen Kalium und Uran, die in der Literatur oft behauptet wurde, wurde hier im allgemeinen nicht beobachtet. Sie kann in Einzelfällen offenbar eintreten, wenn zufällig beide Entwicklungstendenzen zusammenfallen. Sie können aber auch entgegengesetzt laufen, z.B. bei dem oben erwähnten Verdünnungseffekt im Verlauf von Feldspatanreicherungen.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit kann also darin gesehen werden, daß im Bereich der Übergangserscheinungen metamorph-anatektischer bzw. magmatischer Prägung das Ver-

halten des Urans im einzelnen an petrogenetisch gesicherten Beispielen studiert worden ist. So konnte gezeigt werden, daß durch metamorphe und anatektische Prozesse normalerweise keine Urananreicherung und entsprechende Lagerstättenbildung eintritt. Erst bei der im allgemeinen jüngeren (hydrothermalen) granitischen Differentiation tritt eine deutliche Urananreicherung ein, die schließlich zur Lagerstättenbildung führen kann.

Summary

Some typical examples of the distribution of uranium in different representative stages of development of endogene rock formation in the deeper sections of the crust have been described (Fig. 16-21). The examples from the Black Forest and the Fichtelgebirge constitute somewhat simpler instances, which as such are more easily interpreted than those chosen from svekofennide districts. Nevertheless the latter permit rather similar conclusions.

As a first result it may be said that in the course of geochemically conservative metamorphism the uranium content of the primary rocks is but little altered. This corresponds to the findings of SHAW (1954), ADAMS (1959), NOCKOLDS et al (1948-54) and MEHNERT (1951) during the investigation of the distribution of both major and trace constituents of metamorphic rocksuites. The behaviour of uranium is conservative in this context, which is rather remarkable since this element is very easily mobilized in the course of ordinary weathering.

As long as anatexis phenomena are restricted to in situ mobilisation no essential changes in uranium content can be observed, even though it was anticipated that local remelting might well influence the distribution of uranium. Evidently the behaviour of uranium does not materially differ from that of other trace elements. Only in the course of relatively high-grade anatexis transformation (diatexis) do changes in uranium content occur. Remarkably enough a decrease in uranium content is then observed, which can most easily be interpreted as essentially a dilution effect (i.e. enrichment in plagioclase).

The same holds true for potashfelspar enrichment (felspathisation, granitisation) by simple (static) blastesis. Even though an enrichment of potash is undeniable, an enrichment of uranium in this way can be totally absent, although according to common belief the potash supply is formed

from potash-rich substrata by magmatic differentiation. On the other hand (Fig. 19-21) a certain amount of enrichment of uranium can take place by hydrothermal infiltration in the later low-temperature phases.

Granites on the whole contain but a few ppm U and each individual pluton appears to be characterised by a specific uranium content. Only through differentiation an enrichment appears to take place, which in special cases (hydrothermal phases ?) can be sufficiently extensive to be regarded as an ore-deposit.

The analogous behaviour of uranium and potassium, so frequently referred to in the literature was not generally established in the cases here considered. Evidently it can take place in special cases when both tendencies of development occur together. They can however also run counter to each other as in the case of pure feldspatisation.

The resulting evidence seems to suggest therefore that during metamorphic-anatectic regeneration of a magma no enrichment of uranium with a consequent formation of ore-deposits ensues. Only in the generally younger (hydrothermal) granitic differentiation an enrichment in uranium can occur that can ultimately lead to the formation of an ore deposit.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K.R. Mehnert möchte ich an dieser Stelle danken, nicht nur für die Stellung des interessanten Themas, sondern auch für die stetige Hilfe, die er mir im Laufe der vergangenen vier Jahre widmete.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Alexander Willgallis, der zu jeder Zeit bereit war, meine vielen Fragen zu beantworten.

Nicht zu vergessen ist die Unterstützung von Herrn Dr. W. Franke, Herrn Dr. W. Büsch, Herrn Dr. R. Heimann, Herrn Dr. F. Barthel und Herrn Dipl.-Min. R. Ballhorn, die ebenfalls unermüdlich am Gedeihen dieser Arbeit durch Ratschläge und Diskussionen teilnahmen.

Herrn Mechanikermeister B. Mädger sei hier ebenfalls für den Bau des Brenners gedankt, wie auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Jarrell-Ash Fluorimeters.

Meine akademischen Lehrer waren:

Prof. Dr. K.R. Mehnert	(Mineralogie und Petrographie)
Prof. Dr. K.F. Jahr	(Anorganische Chemie)
Prof. Dr. M. Richter	(Geologie)
Privatdozent Dr. K. Kohler	(Mineralogie)
Dr. A. Willgallis	(Mineralogie)
Dr. W. Franke	(Mineralogie)

Literaturverzeichnis

- ABBEY, S. Determination of Thorium in rocks. The Arsenazo reaction in perchlorate medium. Anal. Chim. Acta. 30, 176-187, 1964.
- ABRAMOVITCH, I.I.: Uranium and Thorium in the intrusive rocks of the central and western Tuva. Geochemistry, p. 442-450, 1959.
- ADAMS, J.A.S.: The uranium geochemistry of the Lassen Volcanic National park, California. Geochim. Cosmochim. Acta. 8, p. 74-85, 1955.
- and MEACK, W.J.: Fluorometric and colorometric microdetermination of uranium in rocks and minerals. Anal. Chem. 26, p. 1635-1639, 1954.
- , OSMOND, J.K. and ROGERS, J.J.W.: The Geochemistry of Thorium and Uranium. Physics and Chemistry of the Earth. Vol. 3 Pergamon Press, Oxford, 1959.
- , RICHARDSON, K.A. and ROGERS, J.J.W.: The Conway granite of New Hampshire as a low - grade Thorium resource. Econ. Geol. 57, p. 1009, 1962.
- , -----, and TEMPLETON, C.C.: Determination of Thorium and Uranium in sedimentary rocks by two independent methods. Geochim. Cosmochim. Acta., 13, p. 270-271, 1958.
- , and WEAVER, C.E.: Thorium/Uranium ratios as indicators of sedimentary processes: an example of geochemical facies. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 42, p. 387-430, 1958.
- AGARVAL, B.V., SANGAL, S.P. and DEY, K.A.: Isolation of U (VI) from TH (IV), Zr (IV) and Ti (IV) by solvent extraction. J. Indian Chem. Soc. 41, p. 119-121, 1964.

- AHRENS, L.H.: Some observations on the uranium and thorium distributions in accessory zircons from granitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29, p. 711-716, 1965.
- AHRLAND, S. Comparison of some methods for the spectrophotometric determination of small amounts of uranium (VI). *Svensk Kemisk Tidskrift*, 72, 757-762, 1960.
- ALBERTI, G. and SAINI, A.: The formation of highly fluorescent zincphosphate in the presence of uranium and its application to the direct fluorimetry of uranium in aqueous solutions. *Anal. Chim. Acta.* 28, p. 536-542, 1963.
- ANDERSON, N.R. and HERCULES, D.M.: Fluorometric determination of uranium with Rhodamine B. *Anal. Chem.* 36, p. 2138-2140, 1964.
- ARDEN, T.V., BURSTALL, F.H., DAVIES, G.R., LEWIS, J.A. and LINSTED, R.P.: A new method for the separation, detection and estimation of inorganic compounds. *Nature*, 162, p. 691-692, 1948.
- ATHAVALE, V.T., MAHAJAN, L.M., THAKOOR, N.R. and VARDE, M.S.: Determination of microgram quantities of uranium in thorium. *Anal. Chim. Acta.* 21, p. 353-356, 1959.
- ATHRASHENOK, L.Y., VOLOSHENKO, L.L. and KRYLOW, A.Y.: Luminescence method of uranium determination without separation of quenchers. *Trudy Radioevogo Inst. im V.G.Khlopina, Khim. i Geokhim.* 7, p. 126-136, 1956.
- BAILLET, P. Repartition de quelques elements en trace dans les minéraux accessoires des roches granitiques. *Bull. Soc. Frans. Miner. Crist.* LXXXVI, p. 413-418, 1963.

- BANKS, C.V., THOMPSON, J.A. and O LAUGHLIN, J.W.: Separation and determination of small amounts of R.E. in uranium. Anal. Chem. 30, p. 1792-1794, 1958.
- BARANOV, V.I., and DU LIEH TIEN: Geochemistry of uranium and thorium in the granites of the Kyzyltau massiv of Central Kazakhstan. Geochemistry, p. 1180-1191, 1961.
- , LE TIEN TU and KOROCHKOV, V.I.: Geochemistry of uranium and thorium in the granitic rocks of the Kyzyltau massiv. Part. III. Modes of occurrence of the radioactive elements in granitic rocks. Geochemistry, p. 469-475, 1962.
- , RONOV, A.B. and KUNASHOVA, K.G.: The geochemistry of thorium and uranium disseminated in clays and carbonate rocks of the Russian platform. Geochemistry, p. 3-8, 1956.
- and TUNG LIEH TIEN; Relation between the concentration of uranium in zircon, monazite and sphene of granites and the degree of alteration of these minerals. Geochemistry, p. 1148-1150, 1961.
- BARTHEL, F. Die Verteilung von Thorium und Uran im Malsburger Granit und in seinen Differentiaten. Diss. F.U. Berlin, 1966.
- BARTLETT, T.W.: Determination of uranium in solution by x-ray absorption. Anal. Chem. 23, p. 705-707, 1951.
- BEER, K.E. The petrology of the riebeckite - granites of Nigeria. Geol. Surv. Great Britain Rept. 116, 1951.
- BENNETT, H. and HAWLEY, W.G.: Methods of silicate analysis, Academic Press London, New York, 1965.

- BILLINGS, M.P.: Structure and metamorphism in the Mount Washington area of New Hampshire. Geol. Soc. Amer. Bull. 52, p. 863-963, 1941.
- and KEEVIL, B.: Petrography and radioactivity of four paleomagma series in New Hampshire. Geol. Soc. Amer. Bull. 57, p. 797-828, 1946.
- BIRCH, F. Heat from radioactivity, Nuclear Geology P. 148-174. John Wiley & Sons Inc., New York, 1954.
- BIRKS, L.S. Electronprobe Microanalysis, Interscience 1963.
- and BROOKS, E.J.: Analysis of uranium solutions by x-ray fluorescence. Anal. Chem. 23, p. 707-709, 1951.
- and -----: Applications of curved-crystal x-ray spectrometers. Anal. Chem. 27, p. 437-440, 1955.
- BLAKE, C.A., BROWN, K.B. and COLEMAN, C.F.: Solvent extraction of uranium (and Vanadium) from acid liquors with tri alkyl phosphine oxides. U.S.A.E.C. Report ORNL - 1964, 1955.
- BLANQUET, P.: Dosage colorimetrique de l uranium par le Dibenzoylmethane. Anal. Chim. Acta. 16, p.44-56, 1957.
- BOASE, D.G. and FORMAN, J.K.: The separation of submilligram amounts of uranium from milligram amounts of iron, aluminium and Plutonium. Talanta 8, 187-196, 1961.
- BOIRIE, C. et PLATZER, R.: Dosage de l uranium dans les minerais. Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. 33, p.275-281, 1962.
- BOSWELL, C.R. and BROOKS, R.R.: The application of discontinuous, countercurrent, liquid/liquid extraction to the study of the Distribution of metal ions between hydrochloric acid and methyl iso butyl ketone. Mikrochim. et Ichnoanal. Acta, p. 814-821, 1965.

- BOWIE, S.H.U.: Autoradiographic techniques in geological research. Geol. Surv. Great Britain Bull. 3, p. 58-70, 1951.
- BRADLEY, D. Properties of Hexone in relation to its use for the uranyl nitrate extraction. A.E.R.E. (Gt.Br.) CE/R - 2408, 1958.
- BURSTALL, F.H., DAVIES, G.R., LINSTED, R.P. and WELLS, R.A.: Inorganic chromatography on cellulose part II. The separation and detection of metals and acid radicals on strips of absorbent paper. J. Chem. Soc. London, p. 516-518, 1950.
- BURSTALL, F.H. and WILLIAMS, A.F.: Handbook of the chemical methods for the determination of uranium in minerals and ores. London, H.M.S.O. 1950.
- BÜSCH, W. Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald V. N.Jb.Mineral. Abh. 104, p.190-258, 1966.
- BUTLER, A.P. Ratio of thorium to uranium in some plutonic rocks of the White Mountain plutonic-volcanic series, New Hampshire. Geol. Survey Prof. Paper 424 - B, 1961.
- CASSIDY, H.G.
U.S.A.E.C. Report A - 337, 1942.
- CENTANNI, F.A., ROSS, A.M. and DESESA, M.A.: Fluorometric determination of uranium. Anal. Chem. 28, p. 1651-1657, 1956.
- CHENG, K.L. and BRAY, R.H.: 1-(2-Pyridylazo) -2-naphthol as a possible analytical reagent. Anal. Chem. 27, p. 782-785, 1955.
- CHUMACHENKO, A.P. and ANDREEV, P.F.: The use of arsenazo I to extract uranium from dilute solutions. Zh. Prikl. Khimii, 37, p. 231-232, 1964.

CLARKE, F.W. and WASHINGTON, H.S.: The average chemical composition of igneous rocks. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 8, 108, 1922.

----- and -----: The composition of the earth's crust. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 127, 1924.

CLINCH, J. and GUY, M.J.: The extraction and absorbtometric determination of uranium as thiocyanate. Analyst 82, p. 800-807, 1957.

COLEMAN, C.F.
U.S.A.E.C. Report CD - 2270, 1945.

COLLAT, J.W. and LINGANE, J.J.: Polarography of the nitrate ion. J. Am. Chem. Soc. 76, p. 4214-4218, 1954.

COOKE, W.D., HAZEL, F. and McNABB, W.M.: Application of the leadreductor to the determination of uranium. Anal. Chem. 22, p. 654-655, 1950.

COULOMB, R. Contribution a la geochemie de l uranium dans les granites intrusifs. Rapport C.E.A. 1173, 1959.

-----, GOLDSTEIN, M. et LeMERCIER, M.: L uranium dans quelques granites francais. Geochim. Cosmochim. Acta. 15, p. 10-17, 1958.

CURRAH, J.E. and BEAMISH, R.E.: Colorimetric determination of uranium with thiocyanate. Anal. Chem. 19, p. 609-612, 1947.

CUTTITTA, F. and DANIELS, G.J.: Determination of uranium in zircon. Anal. Chim. Acta. 20, p. 430-434, 1959.

DAMON, P.E. and FEELY, H.W.: Radiometric analysis of uranium content in ores. U.S.A.E.C. RME - 3153, 1957.

DAVIS, G.L.: Radium content of ultramafic igneous rocks. I. Laboratory investigations. Am. Journ. Sci. 245, p. 677-693, 1947.

- DAVIS, G.L. and HESS, H.H.: Radium content of ultramafic igneous rocks. II. Geochemical and chemical implications. *Am Journ. Sci.* p. 856-882, 1949.
- DHARA, S.C. and KHOPKAR, S.M.: Solvent extraction of uranium (VI) with mesityloxide. *Microchim. et Ichnoanal.* 931-935, 1965.
- DIZDAR, Z.I. and OBERONOVIC, I.D.: Spectrophotometric determination of uranium in organic solvent solutions. *Analyst* 83, p. 177-179, 1958.
- DMITRIYEV, L.V. and LEONOVA, L.L.: Uranium and thorium in the granitoids of the Kaib massif (Central Kazakhstan). *Geochemistry*, p. 769-777, 1962.
- DRYSSEN, D. Investigations on the chelating agents for the extraction of lanthanide and actinide elements. *Svensk Kemisk Tidskrift*, 68, 212-222, 1956.
- DUVAL, T. et DUVAL, C.: Etudes critiques des reactions des cations. IV. Uranium. *Anal. Chim. Acta.* 2, p. 313-315, 1948.
- DYBEK, J. Zur Geochemie und Lagerstättenkunde des Urans. Heft 1 der Clausthaler Hefte zur Lagerstättenkunde und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, 1962.
- EBERLE, A.R. and LERNER, M.W.: Separation of uranium from Th, Bi and ores with tributylphosphate. Spectrophotometric determination with 8-Quinolinol. *Anal. Chem.* 29, p. 1134-1139, 1957.
- v. ECKERMANN, H.: Distribution of radioactivity in minerals and rocks of the Aln- alkaline area. *Arkiv. f. Miner. och Geol.* 3, p. 479-488, 1963.
- ECKHART, F.J. und FESSER, H.: Anwendung der Röntgenspektralanalyse bei Untersuchungen auf dem Gebiet der Bodenforschung. Vorträge der II. Informations-tagung der C.H.F. Müller GmbH Hamburg in Darmstadt, 20-22. Feb. 1961, p. 78-84.

- EHRlich, G. und GERBATSCH, R.: Untersuchungen zur Anwendung des Eichzusatzverfahrens. Z. anal. Chem. 209, p. 35-46, 1965.
- ELISON, S.V. und OLEZNYUK, V.A.: Gravimetric determination of uranium with the use of cupferron for its separation. Journ. analy. Chemistry, p. 95-99, 1958. (russisch).
- ERLENMEYER, H., OPPLINGER, W., STIER, K. und BLUMER, M.: Determination of uranium in minerals, geochemical examinations. Helv. Chim. Acta. 33, p.25-36, 1950.
- ESKOLA, P. in: BARTH, CORRENS, ESKOLA: Die Entstehung der Gesteine. III. Die Mineralfazies. Springer 1960, p. 334-368.
- EUGSTER, H.P. Spurenelemente in einigen metamorphen Gesteinen des Aarmassivs. Eclogae Geol. Helv. 52, p. 421-434, 1951.
- EVANS, R.D. and GOODMAN, C.: Radioactivity in rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 52, p. 459-490, 1941.
- EVERHART, D.L.: Geology of uranium deposits. U.S.A.E.C. RMO-732, 1951.
- FIELDS, P.R. and PYLE, G.L.
U.S.A.E.C. AECD - 2876, 1950
- FILLIPOV, M.S. and KOMLEV, L.W.: Uranium and thorium in the granitoids of the middle Djnepyr region.
Geochemistry, p. 535-549, 1959.
- FIOLETOVA, A.F.: Rapid luminescent determination of uranium in solutions. Journ. analytical Chemistry, p. 718-719, 1957. (russisch).
- FISHER, S. and KUNIN, R.: Use of ion exchange resins for the determination of uranium in ores and solutions. Anal. Chem. 29, p. 400-402, 1957.

- FLAGG, J.F. and FURMAN, N.H.: Studies of organic reagents and methods involving their use. Qualitative reactions of salicylaldoxime and its 5-chloro, 3:5 dibromo and 5-nitro derivatives with inorganic ions. *Anal. Chem.* 12, p. 529-531, 1940.
- FLATT, R. and SOMMER, F.: Titrationsen mit Chrom (II) Salzlösungen II. Die chromometrische Bestimmung von Wolfram und Uran. *Helv. Chim. Acta.* 27, p. 1518-1522, 1944.
- FLIKKEMA, D.S., LARSEN, R.P. and SCHABLASKE, R.V.: The x-ray spectrometric determination of uranium in solutions. U.S.A.E.C. ANL - 5641, 1956.
- FLORENCE, T.M. and FARRER, Y.: Spectrophotometric determination of uranium with 4- (2-pyridylazo) resorcinol. *Anal. Chem.* 35, 1613-1616, 1963.
- FOREMAN, J.K., RILEY, C.J. and SMITH, T.D.: The absorbtio-metric determination of microgram quantities of uranium with the thoronol complex of quadri-valent uranium. *Analyst* 82, p. 89-95, 1957.
- FRANCOIS, C.A.; Rapid spectrophotometric determination of submilligram quantities of uranium. *Anal. Chem.* 30, p. 50-54, 1958.
- FRED,
U.S.A.E.C. Report CK-2254, 1947
- FRITZ, J.S. and RICHARDS, M.J.: Colorimetric uranium determination with Arsenazo. *Anal. Chim. Acta.* 20, p. 164-171, 1959.
- , ----- and LANE, W.J.: Spectrophotometric determination of R.E. *Anal. Chem.* 30, p. 1776-1778, 1958.
- GETOFF, N. Verbesserte fluorimetrische Uranbestimmung. *Atompraxis* 6, 1960.

- GINDY, A.R. Radioactivity and tertiary volcanic activity in Egypt. Econ. Geol. 56, p. 557-569, 1961.
- GOLDSCHMIDT, V.M: Geochemistry (edited by Alex Muir) Oxford 1958.
- GOPALAN, A. and VENKATASUBRAMANIAN, V.S.: Untersuchung des radioaktiven Ungleichgewichts in Mineralien durch Alpha-Strahlen Spektroskopie. India J. pure appl. Physics 3, p. 478-482, 1965.
- GOTTSCHALK, G. und DEHNEL, P.: Statistik in der chemischen Analyse. I. Die Aufdeckung systematischer und großer Fehler und die Bedeutung zufälliger Fehler im Rahmen gravimetrischer und titrimetrischer Analysenverfahren. Z. anal. Chem. 159, p. 81-94, 1957.
- , -----, II.: Die Bewertung praktischer Analysen. Z. anal. Chem. 160, p. 161-169, 1958.
- , -----, III. Die Prüfung photometrischer Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes. Z. anal. Chem. 163, p. 273-281, 1958.
- , -----, IV.: Auswertung photometrischer Eichmessungen bei Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes. Z. anal. Chem. 162, p. 330-338, 1958.
- GRIMALDI, F.S. (editor): Collected papers on methods of analysis for uranium and thorium. US. Geol. Surv. Bull. 1006, 1954.
- GROSS, W.H. Radioactivity as a guide to ore. Econ.Geol. 47, p. 722-742, 1952.
- GUEST, R.J. and ZIMMERMANN, J.B.: Determination of uranium in uranium concentrates. The use of ethylacetate. Anal. Chem. 27, p. 931-936, 1955.
- HABASHI, F. Der Einfluß der Phosphorsäure auf die Uranbestimmung mit Ammoniumthiocyanat. Talanta, 2, p. 380-383, 1959.

- HABASHI, F.: Polarographische Bestimmung von Uranspuren in Phosphaten mittels Ionenaustauscher. Mikrochim. Acta. 932-941, 1959.
- HACKL, O. Eine empfindliche und charakteristische Reaktion des Urans, die sich zu einer neuen Bestimmung von Uranspuren eignet. Z. anal. Chem. 119, p. 321-333, 1940.
- HAHOFFER, E. und HECHT, F.: Uranbestimmung in Tiefseeproben. Mikrochim. Acta. p. 417-434, 1954.
- HAMILTON, E. Distribution of radioactivity in rocks and minerals, and the effect of weathering on the determination of uranium. Nature, 181, p. 697-698, 1958.
- HAMLIN, A.G. and ROBERTS, B.J.: Separation of uranium by reversed phase partition chromatography. Nature 185, 527-528, 1960.
- HARME, M. On the potassiummigmatites of southern Finland. Bull. Comm. Geol. Finlande N. 219, 1965.
- HARRIS, W.E. and KOLTHOFF, I.M.: The polarography of uranium. I. Reduction in moderately acid solutions. J. Am. Chem. Soc. 67, p. 1484-1490, 1945.
- HAYASE, I. The radioactivity of rocks and minerals studied by nuclear emulsion. VII. Radioactivity of granitic sphene. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, ser. B 25, p. 205-213, 1959.
- HAYES, T.J. and HAMLIN, A.G.: Application of reversed - phase partition chromatography of uranium. Analyst. 87, p. 770-777, 1962.
- HAYES, M.R. and WRIGHT, J.S.: Indirect determination of traces of uranium using 1-(2-Pyridylazo) 2-naphthol. Talanta , p. 607-616, 1964.
- HEAL, H.G. Electrochemical Equilibria and electrode reactions in non-complex aqueous solutions of uranium salts. U.S.A.E.C. MC - 95, 1944.

- HEAL, H.G. Electrochemistry of uranium. *Nature*, 157, p. 225-227, 1946.
- HECHT, F. und KORKISCH, J.: Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Zirkonen im Hinblick auf die geologische Zeitmessung. *Mikrochim. Acta*. 28, p. 30-38, 1940.
- , -----, PATZAT, R. und THIARD, A.: Zur Bestimmung kleinster Uranmengen in Gesteinen und natürlichen Wässern. *Mikrochim. Acta*. p. 1283-1309, 1956.
- HEE, A., DERVILLE, H. et JAROVY, M.: Les zircons d'un granite des Cretes (Gazon de Faing, Vosges). *Bull.Serv. Carte Geol. Alsace-Lorraine* (9/1), 1956.
- HEIER, K.S. Petrology and geochemistry of high-grade metamorphic and igneous rocks on Langøy, Northern Norway. *Norg. Geol. Unders.* p. 207-245, 1960.
- , Layered gabbro, hornblendite, carbonatite and nepheline-syenite on Sternøy, North Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 41, p. 109-156, 1961.
- , Spectrometric uranium and thorium determinations on some high-grade metamorphic rocks on Langøy, Northern Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift* 42, p. 143-155, 1962.
- , A note on the uranium, thorium and potassium contents in the nepheline syenite and carbonatite on Sternøy, North Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift* 42, p. 287-292, 1962.
- , Uranium, thorium and potassium in eclogite rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 27, p. 849-860, 1963.

- HEIER, K.S. and ADAMS, J.A.S.: Concentration of radioactive elements in deep crustal material. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29, p. 53-61, 1965.
- and BROOKS, C.: Geochemistry and the genesis of the Heemskirk granite, Western Tasmania. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 30, p. 633-643, 1966.
- , COMSTON, W. and McDOUGALL, I.: Thorium and uranium concentrations and the isotopic composition of strontium in the differentiated Tasmanian dolerites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29, p. 643-659, 1965.
- and RHODES, J.M.: Thorium, uranium and potassium concentrations in the granites and gneisses of the Mum Jungle Complex, Northern Territories, Australia. *Econ. Geol.* 61, p. 563-571, 1966.
- and ROGERS, J.J.W.: Radiometric determination of thorium, uranium and potassium in basalts and in two magmatic differentiation series. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27, p. 137-154, 1963.
- HEINRICH, E.W.: Mineralogy and geology of radioactive raw materials. McGraw Hill Book Com. New York, 1958 (654 p).
- HENNING, K.H.: Die Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung in den granitischen Gesteinen des Brockenmassivs (Harz) mit der Kernemulsionsmethode. *Chemie der Erde* 24, p. 230-243, 1965.
- HERTEL, L. Die Genauigkeit der polarographischen und fluorometrischen Uranbestimmung. *N.Jb. f. Mineralogie, Monatshefte* p. 12-21, 1962.
- HIGAZY, R.A.: Behaviour of trace elements in a front of metasomatic metamorphism in the Dalradian of Co-Donegal. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2, p. 170-184, 1952.

- HOENES, D. Magmatische Tätigkeit, Metamorphose und Migmatitbildung im Grundgebirge des südwestlichen Schwarzwaldes. N.Jb. Miner. Abh., Abt.A., Beil. Bd. 76, p. 153-256, 1940.
- Petrogenese im Grundgebirge des Südschwarzwaldes. Heidelb. Beitr. Miner. Petr. 1, p. 121-202, 1948.
- Der prägranitische Bau des Gneisgebirges im südlichen Schwarzwald und seine Ableitung aus dem Fremdgesteinsinhalt der hybriden Granite. Heidelb. Beitr. Miner. Petr. 5, p. 272-288, 1956.
- HOLCOMB, H.P. and YOE, J.H.: Spectrophotometric determination of uranium with 3-(2-arsenophenylazo) - 4,5 dihydroxy - 2,7-naphthalene di sulphonic acid (tri sodium salt). Anal. Chem. 32, p. 612-617, 1960.
- HOLMES, A. and REYNOLDS, D.L.: A front of metasomatic metamorphism in the Dalradian of County Donegal, Ireland. Comm. Geol. Finlande Bull. 140, p. 25-65, 1947.
- HOOPS, G.K. Nature of the insoluble residues remaining after HF/H₂SO₄ acid decomposition (sol.B.) of rocks. Geochim. Cosmochim. Acta. 28, p. 405-406, 1964.
- HORTON, C.A. and WHITE, J.C.: Separation of uranium by solvent extraction with tri octyl phosphine oxide. Direct colorimetric determination with di benzoyl methane. Anal. Chem. 30, p. 1779-1784, 1958.
- HUNT, E.C., NORTH, A.A. and WELLS, R.A.: Application of paper-chromatographic methods of analysis to geochemical prospecting. Analyst, 80, p. 172-194, 1955.

- HURLEY, P.M. and FAIRBAIRN, H.W.: Abundance and distribution of uranium and thorium in zircon, sphene, apatite, epidote and monazite in granitic rocks. Trans. Amer. Geophys. Union 38, p. 939-944, 1957.
- HUSMANN, O. Bestimmung des Thorium-und Urangehaltes an Gneisen, anatektischen und magmatischen Gesteinen des mittleren Schwarzwalds mittels der Koinzidenzmethode. Diss. Freiburg/Br. p. 1-73, 1952.
- Determination of the thorium and uranium contents of gneisses, anatectic and magmatic rocks of the central Black Forest by means of the coincidence method. Neues Jb. Mineral. Monatshefte, p. 108-120, 1956.
- INGHAM, W.N. und KEEVIL, N.B.: Radioactivity of the Bourlamaque, Elsevier and Cheddar batholiths, Canada. Bull. Geol. Soc. Amer. 62, p. 131-148, 1951.
- JACOBS, S. A study of the determination of uranium by measurement of fluorescence. U.S.A.E.C. CRL/AE-54, 1950.
- JANGG, G., OCHSENFELS, W. und HABASHI, F.: Bestimmung geringer Urangehalte in Gesteinen und Rohphosphaten. Z. anal. Chem. 171, p. 27-37, 1959.
- JAROSZESKI, A. and GREGG, C.C.: Fluorometric determination of microamounts of uranium in mixtures of uranium and plutonium. Anal. Chem. 37, p. 766, 1965.
- KAISER, H. Zum Problem der Nachweisgrenze. Z. anal. Chem. 209, p. 1-18, 1965.
- und SPECKER, H.: Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. Z. anal. Chem. 149, p. 46-66, 1955.

- KEEVIL, N.B. The distribution of helium and radioactivity in rocks. V. Rocks and associated minerals from Quebec, Ontario, Manitoba, New Jersey, New England, Newfoundland, Tanganyika, Finland and Russia. *Am. J. Sci.* 241, p. 277-306, 1943.
- KERN, D.M.H. and ORLEMANN, E.F.: The potential of uranium (V)/ uranium (VI) couple and the kinetics of the uranium (V) disproportionation in perchlorate media. *J. Am. Chem. Soc.* 71, p. 2102-2106, 1949.
- KHARITONOVA, R.Sh.: Uranium, thorium and potassium in sedimentary rocks and their contribution to total -activity. *Geochemistry*, 4, p. 816-821, 1964.
- KIENBERGER, C.A.: Determination of uranium-234 by -counting. U.S.A.E.C. AECU-209, 1949.
- , Automatic solvent extraction apparatus and method for uranium. *Anal. Chem.* 29, 1721, 1957.
- KIKUCHI, S. Application of liquid amalgams to volumetric Analysis. Part. 5. On the estimation of Iron, Titanium, Uranium and Methylene Blue. *Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.* 1st series 16, p. 707-712, 1927.
- KIMBALL, R.B. and REIN, J.E.: Spectrophotometric determination of uranium in highly impure solutions. USAEC. IDO-14380, 1956.
- KINDERMAN, E.M. and NEWTON, T.W.: Regarding the theory of quenching. Report RL-4.6.935 (Oct)/1945.
- KINNUNEN, J. und WENNESTRAND, B.: Some further applications of Xylenol Orange as an indicator in EDTA titration. *Chemist Analyst.* 46, p. 92-93, 1957.
- KIRCHHEIMER, F.: Das Uran und seine Geschichte. Schweitzerbartscher Verlag, 1963.

- KOCH, O.G. und KOCH-DEDIC, G.A.: Handbuch der Spurenanalyse. 1964.
- KOLTHOFF, I.M., ELVING, P.J. and SANDELL, E.B.: Treatise on analytical chemistry, Part II, Vol 9. Inter-science 1962.
- , HARRIS, W.E. and MATSUYAMA, G.: A new method for the polarographic determination of nitrate. J.Am. Chem. Soc. 66, p. 1782-1786, 1944.
- , and LINGANE, J.J.: The volumetric determination of uranium with potassiumdichromate as reagent and the application of the method to the indirect titration of minute amounts of sodium. J.Am.Chem. Soc. 55, p. 1871-1876, 1933.
- KOMLEV, L.W.: Zur Geochemie radioaktiver Elemente in den Pegmatiten Nordkareliens. Trudy radiow. Inst. Akad. Nauk. SSSR. 5, p. 230-255, 1957.
- KHONSTANTINOVA-SHLEZINGER, M.A.: Fluorimetric Analysis. Israel program for scientific translations, Jerusalem 1965, p. 380.
- KORKISCH, J., ANTAL, P. und HECHT, F.: Bestimmung von Uran und Thorium in natürlichen Wässern nach vorangehender Anreicherung an Amberlite IRA-400 und Dowex-50. Mikrochim. Acta. p.693-705, 1959.
- , ----- und -----: Adsorption des Urans aus salzsaurer alkoholischer Lösung am stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1. Bestimmung von Mikromengen Uran in festen Proben. Z. anal. Chem. 172, p. 401-408, 1960.
- , FARAG, A. und -----: Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben. Mikrochim. Acta. p. 415-425, 1958.

- KORKISCH, J., FARAG, A. und HECHT, F.: Eine neue Methode zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlenaschen und Bauxiten u.s.w. mittels Ionenaustausches. Z. anal. Chem. 161, p. 92-100, 1958.
- , THIARD, A. und -----: Schnellbestimmung des Urans in Meer- und Flusswässern. Mikrochim. Acta. p. 1422-1430, 1956.
- , ZAKY, M.R. und -----: Schnellbestimmung von Mikromengen Uran in Mineralien. Mikrochim. Acta. p. 485-495, 1957.
- KORZHINSKIY, D.S.: Theory and significance of extremal states for mineral systems. Geochemistry, p. 174-189, 1965.
- KRETZ, R. Chemical study of garnet, biotite, and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on the distribution of elements in co-existing minerals. Journ. Geol. 67, p. 371-402, 1959.
- KRUGER, F.C. Structure and metamorphism of the Bellows Falls quadrangle of New Hampshire and Vermont. Geol. Soc. Amer. Bull. 57, p. 161-206, 1946.
- KRYLOW, A.J. Die Verbreitung von Uran und Thorium in einigen Intrusionen des Tienshan. Isv. Akad. Nauk. SSSR Geol. Ser. 11, p. 8-14, 1958.
- Radioactivity of several massifs in the Terskey Ala-Tau (Central Asia). Geokhimiya, p. 240-247, 1958.
- Verteilung des Urans und des Thoriums im Granitmassiv von Dschety-Ogus (Altai). Trudy Radiow. Inst. Akad. Nauk. SSSR 7, p. 200-208, 1956.

- KRYLOW, A.J. Verteilung des Urans und des Thoriums im Granitmassiv Alabash. Trudy Radien.Inst.Akad. Nauk. SSSR 7, p. 209-213, 1956.
- and ATHRASHEK, L.Y.: The mode of occurrence of uranium in granites. Geochemistry, p. 307-313, 1959.
- KUENEN, Ph.H. Geochemical calculations concerning the total mass of sediments in the earth. Am.Jour.Sci. 239, p. 161-190, 1941.
- LAMBERT, J.B. und HEIER, K.S.: The vertical distribution of uranium, thorium and potassium in the continental crust. Geochim. et Cosmochim. Acta 31, p. 377-390, 1967.
- LANG, A.H., GRIFFITH, J.W. and STEACY, H.R.: Canadian deposits of uranium and thorium. Econ. Geol. Surv. Canada nr. 16, 1952.
- LANGMYHR, F.J. and GRAFF, P.R.: A contribution to the analytical chemistry of silicate rocks. A scheme of analysis for eleven main constituents based on the decomposition by hydrofluoric acid. Oslo Universitetsforlaget Nr. 230, 1965.
- and KRINSTAD, K.: An investigation of the precipitates formed by the decomposition of silicate rocks in 38-40 % hydrofluoric acid. Anal. Chim. Acta. 35, p. 131-135, 1966.
- and SVEN, S.: Decomposability in hydrofluoric acid of the main and some minor and trace minerals of silicate rocks. Anal. Chim. Acta. 32, p. 1-7, 1965.
- LARSEN, E.S., GOTTFRIED, D. and MOLLOY, M.: Distribution of uranium in the volcanic rocks of the San Juan Mountains, Southwest Colorado, UNESCO Intern. Congr. Atom. Energy 15/B p. 509-514, 1958.

- LARSEN, E.S., GOTTFRIED, D. and SMITH, W.L.: Uranium in magmatic differentiation. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 300, p. 65-74, 1956
- LARSEN, E.S. and KEEVIL, N.B.: Radioactivity of the rocks of southern California. Geol. Soc. Am. Bull. 58, p. 483-494, 1947.
- and PHAIR, G.: The distribution of uranium and thorium in igneous rocks. Nuclear Geology, John Wiley, New York, 1954.
- LEBEDEV-ZINOVYEV, A.A.: Behaviour of uranium and thorium during the formation of a potassic alkalic complex in Northern Kazakhstan. Geochemistry, p. 60-64, 1965.
- LEIBLE, O. Die Verteilung der Radioaktivität der Thorium- und Urangelhalte im Malsburger Granit (Südschwarzwald). Erzmetall 12, p. 234-237, 1959.
- LEGGE, D.I. Polarographic determination of uranium. Anal. Chem. 26, p. 1617-1621, 1954.
- LEONOVA, L.L.: A luminescence method of the determination of small amounts of uranium in igneous rocks. Geokhimiya, p. 779-787, 1956.
- Distribution of thorium and uranium in minerals of the granites of the Susamyr batholith (Central Tianshan). Geochemistry, 6, p. 571-1962.
- Uranium and thorium in the variscan alkalic intrusives of eastern Tianshan (Matcha and Turpi massifs). Geochemistry 2, p. 925-929, 1964.
- and BALASHOW, Y.A.: Distribution of uranium, thorium and the rare earth in the granitoids of the Susamyr Batholith, Central Tianshan. Geochemistry 7, p. 1047-1055, 1963.

- LEONOVA, L.L. GAWRILIN, R.D. and BAGREYEV, W.W.: Das Verhalten von Uran und Thorium in intrusiven Komplexen erhöhter Alkalinität. (Kszyl-Ompul Massiv, Tienshan). Geokhimiya 6, p.1053-1058, 1961.
- und RENNE, O.S.: Distribution of uranium, thorium and potassium in homogeneous granites. Geochemistry 4, 775-781, 1964.
- and TAUSON, L.V.: The distribution of uranium in the minerals of the Caledonian granitoids of the Susamyr batholith. Geochemistry, p. 815-826, 1958.
- LEUTWEIN, F. Über das Vorkommen einiger seltener Elemente in metamorphen Gesteinen des Schwarzwalds. Zentralblatt f. Mineralogie, Abt. A. 4, p. 123-128, 1939.
- LEVANDOWSKI, H.: Anlage für die Herstellung von Tabletten bei der fluorometrischen Uranbestimmung. Nukleonika (Warschau) 8, p. 82-83, 1963.
- LIN, N.G., MOROZOV, L.N. and MIRONOV, V.P.: Uranium and thorium in the paleozoic granitoids of the central part of the eastern Sayans (The Malyy Tagul - uda interfluve), Geokhimiya, p. 86-91, 1961.
- LOBATO, C.P. and FERRAO, C.N.: The occurrence of uranium ores in the formation of pre-ordovician schists, Pinhel, Portugal, 2nd UN International conference on peaceful uses of atomic energy, 2, p. 651-657, 1958.
- LYONS, J.B. Uranium and thorium in the older plutonic rocks of New Hampshire. Geol. Surv. Prof. Paper 424-B, 1961.

- McINTIRE, W.L. Trace element partition coefficients - a review of the theory and application to geology. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27, p. 1209-1264, 1963.
- MACKAY, K.J.H. Non-disperse x-ray fluorescence analysis of uranium - containing solutions. DEG Report 205 (CA), 1960.
- MAECK, W.J., BOOMAN, G.L., ELLIOTT, M.C. and REIN, J.E.: Separation of uranium from diverse ions. Methyl iso butyl ketone liquid/liquid extraction system. *Anal. Chem.* 30, p. 1902-1907, 1958.
- , -----, -----, -----: Spectrophotometric extraction methods specific for uranium. *Anal. Chem.* 31, p. 1130-1134, 1959.
- , -----, -----, -----: Extraction of the elements as quarternary (propyl, butyl and hexyl) ammine complexes. *Anal. Chem.* 33, p. 1775-1780, 1961.
- MAHLMAN, H.A. and LEDDICOTE, G.W.: Determination of mikrogram and submicrogram quantities of uranium by neutronactivation analysis. *Anal. Chem.* 27, p. 823-825, 1955.
- MARCUS, Y. Influence of phosphoric acid. *Talanta*, 5, p. 289, 1960.
- MARMO, V. On Granites. *Bull. Comm. Geol. Finlande.* N. 201, 1962.
- MARSHALL, R.R. The amounts and isotopic composition of lead in eclogites from the Münchberg gneiss massiv (Fichtelgebirge). *Rept. Int. Geol. Congr. XXI, Sessios Norden 1960, pt. XIII*, p. 404-417.

- MASHALL, J. und KENDLER, C.: Direkte polarographische Bestimmung von Uran(VI) in salpetersauren Medium. Anal. Chim. Acta. 31, p. 490-493, 1964.
- MAWDSLEY, J.B.: Uraninite bearing deposits, Charlebois Lake Area, northeastern Saskatchewan. Bull. Can. Inst. Mining Met. 45, No. 482, p.366-375, 1952.
- Radioactive Pegmatites of Saskatchewan. 2nd Intern. Conf. peaceful uses of At. Energy. Vol. 2, p. 484-490, 1958.
- MEHNERT, K.R.: Stoffhaushalt und Aggregatzustand als Kriterien für die Entstehung anatektischer und magmatischer Gesteine des mittleren Schwarzwaldes. Fortschr. Miner. 28, p. 47-50, 1949.
- Zur Frage des Stoffhaushalts anatektischer Gesteine. N.Jb. Miner. Abh. 82, p. 155-198, 1951.
- Petrographie und Abfolge der Granitisation im Schwarzwald. I. N.Jb. Miner. Abh. 85, p.59-140, 1953.
- do. II. N.Jb. Miner. Abh. 90, p. 39-90, 1957.
- do. III. N. Jb. Miner. Abh. 98, p. 208-249, 1962.
- do. IV. N. Jb. Miner. Abh. 99, p. 161-199, 1963.
- Zur Abfolge der Gesteinsmobilisation im tiefen Grundgebirge (ohne Zufuhr). Geol.Rdsch. 42, p. 4-11, 1953.
- Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge. Beitr. Miner. Petr. 7, p. 318-339, 1960.
- Migmatites and the origin of granitic rocks. Elsevier, 1967. (in the press).

MEHNERT, K.R. und WILLGALLIS, A.: Zum Alkalihaushalt der Granitisation im Schwarzwald anhand flammenphotometrischer Reihenanalysen. Neues Jb. Miner. Abh. 91, p. 104-130, 1957.

----- und -----: Die Alkaliverteilung im Malsburger Granit (Südschwarzwald. Jh.geol. Landesamt Baden-Württemberg, p. 117-139, 1961.

MILLER, L.J. : The chemical environment of pitchblende. (USAEC. pt I, RME-3110), Econ. Geol. 52, p. 521-545, 1958.

MOAK, W.D. and POSADEK, W.J.: The determination of uranium in $UO_2-Al_2O_3$ fuel elements by x-ray emission spectrography. USAEC. KAPL-1879, 1957.

MOHAI, M., UPOR, E. und JURICK, I.: Bestimmung von Uran mit Arsenazo III. Ung. Z.Chem. 71, p. 334-338, 1965.

MOORHOUSE, W.W.: The paragenesis of accessory minerals. Econ. Geol. 51, p. 248-262, 1956.

MORRISON, G.H. and COSGROVE, J.E.: Determination of uranium -235 by -scintillation spectroscopy. Anal. Chem. 29, p. 1170-1171, 1957.

MUMBRAUER, R.: Über die Gesetzmäßigkeiten bei der Abscheidung kleinster Substanzmengen unter Mischkristallbildung. Z. Phys. Chem. 156, p. 113-134, 1931.

-----Über die Abscheidung kleinster Substanzmengen an auskristallisierenden Niederschlägen. Z. Phys. Chem. 163, p. 142-154, 1933.

MUNTZ USAEC. Report MUC-JIW 599, 1946.

NAUMOV, G.B.: Some physicochemical characteristics of the behaviour of uranium in hydrothermal solutions. Geochemistry p. 127-147, 1961.

- NEUHAUS, A. Über Uraninit im Granit von Weissenstadt, Fichtelgebirge. Fortschr. Miner. 32, p. 80-81, 1953.
- und RECKER, K.: Alkalifluorid-Alkaliuranat Mischkristalle als Beispiel für "partiell-isomorphe" Mischbarkeit. Z. Elektrochemie 63, p. 89-97, 1959.
- NICHOLS, E.L. and SLATTERY, M.K.: Uranium as an activator I. J. opt. Soc. Amer. 12, p. 449-466, 1926.
- and -----: Uranium as an activator II. J. opt. Soc. Amer. 19, p. 175-187, 1929.
- NIETZEL, O.A. and deSESA, M.A.: Spectrophotometric determination of uranium in butylcellulose-methyl-isobutylketone-water medium. Anal. Chem. 29, p. 756-759, 1957.
- NOCKOLDS, S.R. and ALLEN, R.: The geochemistry of some igneous rock-series. I. Geochim. Cosmochim. Acta. 4, p. 105-142, 1953.
- and -----: II. ibid. 5, p. 245-285, 1954.
- and MITCHELL, R.L.: The geochemistry of some caledonian plutonic rocks: A study in the relationship between major and trace elements in igneous rocks and their minerals. Trans. Roy. Soc. Edinb. 61, p. 533-575, 1948.
- NORTHUP, M.A.: Fluorescent beadtest for uranium in minerals. A critical study. Anal. Chem. 17, p. 664-668, 1945.
- OSIPOV, D.K. and ZHURAVLEV, R.S.: Uranium and thorium in the igneous rocks of the Kuzbas. Geochemistry 2, p. 479-485, 1965.
- , ----- and KOMARNITSKIY, G.M.: Geochemistry of uranium in granitoids of the upper Kondoma massiv (Gornaya Shoriya). Geochemistry, 5, p. 340-345, 1964.

- PAGE, L.R. Uranium in pegmatites. Econ.Geol. 45, p.12-34, 1950.
- PAIGE, B.E., ELLIOTT, M.C. and REIN, J.E.: Ultraviolet spectrophotometric determination of uranium. Anal. Chem. 29, p. 1029-1032, 1957.
- PFEFFER, P. Erfahrungen bei der Bestimmung des Urans auf fluorimetrischem Wege. N. hess. Landesamt für Bodenforschung 85, p. 425-427, 1957.
- PFEIFER, V. und HECHT, F.: Ein Betrag zur Extraktion des Urans. Mikrochim. Acta. p. 378-389, 1960.
- PICCIOTTO, E.E.: L etude de la radioactivite des roches par la methode photographique. Bull. Soc. Belge. de Geol. de Paleontol. et d Hydrol 58, p. 75-95, 1950.
- Distribution de la radioactivite dans les roches eruptives. ibid. 59, p. 170-199, 1951.
- PIETSCH, R. I. Die Fällung von Uran mit Arsanilsäure. Z. Anal. Chem. 152, p. 168-171, 1956.
- II. Die Fällung von Uran mit Kakodylsäure. Ibid. 159, p. 37-41, 1956.
- III. Urantrennungen mit Kakodylsäure. Ibid. p. 343-348, 1958.
- PISH, G. and HUFFMAN, A.A.: Quantitative determination of thorium and uranium in solutions by fluorescent x-ray spectrometry. Anal. Chem. 27, p. 1875-1877, 1955.
- PHAIR, G. and LEVINE, H.: Notes on the differential leaching of uranium, radium and lead from pitchblende in H_2SO_4 solutions. Econ. Geol. 48, p. 358-369, 1953.
- PLILER, R. and ADAMS, J.A.S.: Distribution of thorium and uranium in the Mancos shales (Cretaceous). Geol. Soc. Am. Bull. 70, p. 1656-1659, 1959.

- PLILLER, R. and ADAMS, J.A.S.: The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26, p. 1137-1146, 1962.
- POOLE, J.H.J. and BREMMER, J.W.: Investigation of the distribution of the radioactive elements in rocks by the photographic method. *Nature*, 163, p. 130-131, 1949.
- POWERS, H.A.: The lavas of the Modoc Lava bed quadrangle, California. *Am. Miner.* 17, p. 253-294, 1932.
- PRICE, G.R., FERRETTI, R.J. and SCHWARTZ, S.: Fluorophotometric determination of uranium. *Anal. Chem.* 25, p. 322-331, 1953.
- PUTMAN, G.W. and BURNHAM, C.W.: Trace elements in igneous rocks, northwestern and central Arizona. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27, p. 53-106, 1963.
- RAAEN, H.P. and THOMASON, P.F.: Radioisotopic study of uranium separations by filterpaperchromatography (partition) with 2-methyltetrahydrofuran. *Anal. Chem.* 27, p. 936-944, 1955.
- RAFALSKII, R.P.: On the transport and deposition of uranium by hydrothermal solutions and the role of complexing in these processes. *Geochemistry*, p. 540-543, 1963.
- RAGLAND, P.C., BILLINGS, G.K. and ADAMS, J.A.S.: Chemical fractionation and its relationship to the distribution of thorium and uranium in a zoned batholith. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31, p. 17-34, 1967.
- RANKAMA, K. and SAHAMA, Th.G.: *Geochemistry*, 1950
- RAO, V.P. and RAO, G.G.: Cerimetric determination of uranium (IV). Use of Triphenylamine dyes as internal indicators. *Talanta* 1, p. 355-358, 1958.

RAO, V.P. and MURTY, B.V.S.R. and RAO, M.V.R.: Volumetric estimation of uranium pt. I. with potassium-dichromate using N-Phenylanthranilic acid as an inside indicator. Z.Anal.Chem. 147, p. 99-105, 1955.

-----, ----- and -----: pt.II. using sodium-vanadate as reagent. Z. anal. Chem. 147, p. 161-173, 1955.

-----, RAO, G.G. and -----: Analytical application of the chemical action of light. A new volumetric estimation of uranium(VI) through photochemical reduction by lactic acid. Anal. Chim. Acta. 15, p. 97-100, 1955.

RAY, P. and BOSE, M.K.: Chinaldinsäure als analytisches Reagenz. Bestimmung von Kupfer, Zink, Kadmium und Uran. Z. Anal. Chem. 95, p. 400-414, 1933.

REIN, G. Der Werdegang des Orthits in der magmatischen und metamorphen Abfolge des mittleren Schwarzwaldes. N.Jb. Miner. Abh. 84, p. 1952.

----- Die quantitative-mineralogische Analyse des Malsburger Granitplutons und ihre Anwendung auf Intrusionsform und Differentiationsverlauf. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 5, p. 53-116, 1961.

RICE, A.C., ROGG, H.C. and JAMES, C.: Phenylarsonic acid as a reagent for the determination of zirconium and thorium. J.Am. Chem. Soc. 48, p.895-902, 1926.

RITCHIE, A.S.: Chromatography in Geology, Elsevier, 1964.

ROBINSON, S.J. and ABBEY, S.: Uranothorite from eastern Ontario. Can. Mineralogist. 6, pt. I. p. 1-14, 1957.

- RODDEN, C.J.: Manual of analytical methods for the determination of uranium and thorium in their ores. U.S. Government Printing Office, 1950.
- Analytical Chemistry of the Manhattan Project. Vol. VIII-1, 1958, (Nuclear Chemistry Series).
- and GOLDBECK: Report A -2912, 1946.
- and SCRIBNER: Report M -2300, 1945.
- ROGERS, J.J.W., ADAMS, J.A.S. and GATLIN, B.: Distribution of thorium, uranium and potassium concentrations in three cores from the Conway granite, New Hampshire. Amer. J. of Sci. 263, p. 817-822, 1965.
- and RAGLAND, P.C.: Variation of thorium and uranium in selected granitic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta. 25, p. 99-110, 1961.
- ROSENHEIM, A. und DAEHR, H.: Über Urantetroxid-dihydrat. Z. anorg. Chem. 181, p. 177-182, 1929.
- ROSENQUIST, I.T.: Uranforekomster i Norge. T. Kjem. Bergves. Metallg. Norge 8, p. 116-119, 1948.
- ROSHOLT, J.N.: Quantitative radiochemical methods for the determination of major sources of natural radioactivity. Anal. Chem. 26, p. 1307-1311, 1954.
- II. Ibid. 29, p. 1398-1408, 1957.
- Radioactive disequilibrium studies as an aid in understanding the natural migration of uranium and its decay products. 2nd UN. Intern. Conf. Peaceful uses of atomic Energy, 2, p. 230-236, 1958.
- ROUBAULT, M.: Geologie de l uranium, Masson et Cie, Paris 1958. 462 pp.

- ROUBAULT, M. and COPPENS, R.: Migration of uranium in crystalline rocks and the possible relation of this phenomenon to the genesis of certain deposits. 2nd UN. Intern. Conf. Peaceful uses of atomic energy, 2, p. 335-337, 1958.
- and -----: Etude radiogeologique d'une partie du massif granitique de Mortagne (Vendee), France. Intern. Geol. Congr. Rep. 21st Session, Norden, P XV genetic problems of uranium and thorium deposits, p. 78-97, 1960.
- , LENOBLE, A. et GANGLOFF, A.: Nouvelles observations sur les pegmatites de Madagaskar. C. r. XIX Intern. Geol. Congr. Algiers. Section VI. p. 179-199, 1952.
- RULFS, C.L., DE, A.K., LAKRITZ, J. and ELVING, P.J.: Extraction of uranium by 8-Quinolinol and its derivatives. Anal. Chem. 27, p. 1802-1804, 1955.
- RYABCHIKOV, I.D.: Behaviour of trace elements during phase separation. Geochemistry, 2, p. 163-170, 1965.
- RYBACH, L. und HAFNER, St.: Radioaktivitätsmessungen an Gesteinen des St. Gotthardt Profils. Schweiz. Miner. Petr. Mitt. 42, p. 209-219, 1962.
- , ----- und WEIBEL, M.: Die Verteilung von U/Th, Na, K und Ca im Rotondo Granit. Schweiz. Miner. Petr. Mitt. 42, p. 307-320, 1962.
- SABOL, W.W. and RIDER, B.F.: Selected methods of chemical analysis for the Thorex process control. USAEC. KAPL-1477, 1956.
- SANDELL, E.B.: Colorimetric determination of traces of metals. Interscience, 1950.

- SAPRIKINA, T.V.: Distribution of uranium in the rocks of the Lovozero alkali massiv. Geochemistry, p. 565-570, 1959.
- SATTERLY, J.: Radioactive mineral occurrences in the Bancroft area. Ont. Dept. Mines Ann. Report. 62, pt. 6., 1956.
- SAVVIN, S.B. Analytical use of arsenazo III. Determination of thorium, zirconium, uranium and the rare earths elements. Talanta 8, p. 673-685, 1961.
- SCHNEIDER, R.A.: Method U-fluorimeter-1. USAEC. HW-53368, 1957.
- SCHOELLER, W.R. and POWELL, A.R.: The analysis of minerals and ores of the rarer elements. London, 1955.
- SCHÖNFELD, T., EL GARHY, M., FRIEDMANN, C. und VESELSKY, J.: Ausführung und Probleme der fluorimetrischen Uranbestimmung. Mikrochim. Acta. p.883-897, 1960.
- SCHULZE, E.G.: Uranprospektion in den Granitgebieten des Westharzes. N.Jb. Geol. Paleont. Mh. p.420-437, 1965.
- SCHURMANN, H.M.E.: Age determination of radioactive minerals from igneous rocks. XX. Intern. Geol. Congr. Mexico. p. 224-226, 1956.
- SENFLE, F.E. and KEEVIL, N.B.: Thorium/uranium ratios and the theory of genesis of lead ores. Trans.Am. Geophys. Union. 28, p. 732-738, 1947.
- , STIEFF, L., CUTTITA, F. and KURODA, P.K.: Comparison of the isotopic abundance of U-235 and U-238 and the radium activity ratios in Colorado plateau uranium ores. Geochim. Cosmochim. Acta. 11, p. 189-193, 1957.
- SHALGOSKY, H.I.: The polarographic determination of uranium. Analyst. 81, p. 512-517, 1956.

- SHAPIRO, L. and BRANNOCK, W.W.: Rapid analysis of silicate rocks. U.S. geological Survey Bull. 1036 - C, 1956.
- SHAW, D.M. Trace elements in pelitic rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 65, p. 1151-1182, 1954.
- SHCHERBINA, V.V. and IGNATOVA, L.I.: Formation and solution of autunite. Geokhimiya, p. 176-183, 1956.
- SHELDON, R.P.: Geochemistry of uranium in phosphorites and black shales of the phosphoria formation. U.S. Geol. Surv. Bull. 1084 - D, p.83-113, 1959.
- SHEVCHENKO, V.B., SOLOVKIN, A.S., SHILIN, I.V., KIRILLOV, L.M., RODINOV, A.V. and BALANDINA, V.V.: The influence of the nature of the diluent on the extraction of uranyl nitrate by tributylphosphate. Radiokhimiya 1. 1960.
- SHIBATA, S.: Spectrophotometric determination of uranium with PAN, 1-(2-Pyridylazo)2-naphthol. Anal. Chim. Acta. 22, p. 479-484, 1960.
- SHULTS, W.D. and THOMASON, P.F.: Controlled-potential coulometric determination of copper and uranium. Anal. Chem. 31, p. 492-494, 1959.
- SILL, C.W. and PETERSON, H.E.: Fluorescence test for uranium in aqueous solution. A critical study. Anal. Chem. 19, p. 646-651, 1947.
- and -----: Volumetric determination of milligram quantities of uranium. Anal. Chem. 24, p. 1175-1182, 1952.
- SIMONEN, A.: Alter und allgemeine Charakteristik des finnischen Grundgebirges. Geologische Rundschau 52, p. 250-260, 1962.
- SINGER, E. und CIFKOVA, D.: Die Fluoreszenz von Uran in Fluorid-Karbonat-Schmelzen. Z.anal. Chem. 202, p. 401-407, 1964.

- SINGER, E. Fluorimetrische Bestimmung von Uran in verschiedenen Materialien. Chem. Listy. 58, p. 219-223, 1963.
- SINGER, E. und MARACEK, J.: Bestimmung von Uranspuren in Wasser. Z. anal. Chem. 196, p. 321-323, 1963.
- und MATUCHA, M.: Erfahrungen mit der Bestimmung von Uran in Erzen und Gesteinen mit Arsenazo III. Z. anal. Chem. 191, p. 248-253, 1962.
- SLACK, H.A. Radioactivity measurements in the Kirkland lake area, northern Ontario. Trans. Am. Geophys. Union 30, p. 867-874, 1949.
- SLATTERY, M.K.: Uranium as an activator II. J. opt. Soc. Amer. 19, p. 175-186, 1929.
- SMIRNOV, V.A.: Uranium and thorium in igneous rocks of western Transbaykalia. Geochemistry, p. 1115-1122, 1962.
- SMYSLOW, A.A.: Radioactive elements in igneous rocks of northern Kazakhstan. Geokhimiya, P.197-205, 1958.
- SPEARS, D.A. The distribution of -radioactivity in a specimen of Shap granite. Geol. Mag. 98, p. 483-487, 1961.
- STARIK, I.E., ATHRASHEK, L.Y. and KRYLOW, A.Y.: A luminescent determination of uranium in rocks and minerals. Geochemistry, p.770-778, 1956.
- and LAZAREV, K.F.: On the form of occurrence of uranium and thorium atoms in radioactive minerals. Radiokhimiya 1. p.60-65, 1959.
- TAUSON, L.V. Geochemistry of uranium in the granitoids of the Chernovinsky massiv (Altai mountains). Geochemistry p. 236-245, 1956.
- II. Ibid. p. 9-17, 1956.

- TAUSON, L.W., SLOBIN, B.I. and LEONOVA, L.L.: Verteilung des Urans im granitoiden Komplex des Susamyr Batholithen (Zentraler Tienshan). *Geokhimiya* 7, p. 11-19, 1956.
- TAYLOR, S.R.: Abundance of chemical elements in the continental crust, a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28, p. 1273-1285, 1964.
- THOMA, R.E. (editor). Phase diagrams of nuclear reactor materials. Oakridge National Laboratory, ORNL-2548, 1959.
- TILLER, K.G.: The distribution of trace elements during the differentiation of the Mt. Wellington dolerite sill. Tasmania Toy. Soc. Pap. Proc. 93, p.153-158, 1959.
- TILLEY, C.E.: Some aspects of magmatic evolution. *Q.J.G.S.* 106, p.37-61, 1950.
- TOMIC, E., LADENBAUER, I.M. und POLLAK, M.: Beitrag zur Trennung des Urans von Thorium mittels Ionenaustauschers und zur fluorimetrischen Uranbestimmung. *Z. anal. Chem.* 161, p. 28-38, 1958.
- TOLSTOI, M.I. and OSTAFIICHUK, I.: Some regularities of the distribution of the elements in rocks and their geochemical significance. *Geochemistry* 10, p. 986-991, 1963.
- TROFIMOVA, L.A. und SSYROMJATNIKOV, N.G.: Bestimmung von Uran, Thorium und Zirkon mit Arsenazo III ohne chemische Trennung. *Zav. Labor.* 31, p. 1325-1326, 1965.
- TSUTSUMI, T.: The radioactive accessory minerals and their distribution in some granites of Japan. *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto., Ser. B.* XXVI, p. 111-151, 1959.

- TURKOWSKIJ, S.D.: Zur Geochemie des Urans und des Thoriums. Verteilung radioaktiver Elemente in den Eruptivgesteinen im Norden der SSSR Kirgisien. Geokhimiya, p. 166-176, 1957.
- UKAI, Y., KAWAKAMI, T. and KIMURA, J.: The relation between minute contents of uranium in zircon and its mineralogical character. Mem. Coll.Sci. Univ. Kyoto Ser. B 25, p. 247-261, 1959.
- UMEZAKI, Y. The spectrophotometric determination of uranium with dibenzoylmethane. Bull. Chem. Soc. Japan. P. 769-772, 1963.
- UYTENBOGAARDT, W.: Uranium mineralization in the Västervik area. Rep.XXI. Intern. Geol. Congr. Copenhagen, Part XV, p. 114-122, 1960
- VDOVENKO, V.M. and SMIRNOVA, E.A.: The question of the distribution of uranylazetate between aqueous solution and a series of simple and complex esters. Radiokhimiya 1, p.38-48, 1960.
- VINOGRADOV, A.P.: Average contents of the chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earths crust. Geochemistry p. 641-664, 1962.
- VOSS, F.S. and GREENE, R.E.: USAEC. K-1040, 1953.
- VOZELLA, R.A., POWELL, A.S., GALE, R.H. and KELLY, J.E.: Fluorimetric determination of uranium in Zirkonium and Hafnium. Anal. Chem. 32, p.1430-1433, 1960.
- WAHLBERG, J.S., SKINNER, D.L. and RADER, L.F.: Volumetric determination of uranium. Anal. Chem. 28, p. 954-957, 1957.
- WEISZ, H.V., LAI, M.G. and GILLESPIE, A.: Co-crystallisation of ultramicro quantities of various elements with -nitroso- -naphthol. The determination of uranium in seawater. Anal. Chim. Acta. 25, p. 550-556, 1961.

- WENDLANT, W.W.: Thermogravimetric pyrolysis of 8-quinolinol and 5,7-dihalo 8-quinolinol chelates of Scandium, thorium and uranium(VI). *Anal. Chem.* 28, p. 499-501, 1956.
- WHITE, J.C. The use of tri alkyl phosphine oxides as extractants in the fluorometric determination of uranium. ORNL-2161, 1956.
- WHITE, C.E. and LOWE, C.S.: Fluorescent tests for Beryllium and Thorium. *Anal. Chem.* 13, p. 809-810, 1941.
- WHITFIELD, J.M., ROGERS, J.J.W. and ADAMS, J.A.S.: The relationship between the petrology and the thorium and uranium contents of some granitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 17, p. 248-271, 1959.
- WILLARD, H.H. and YOUNG, P.: Ceric sulphate as a volumetric oxidizing XIV. Indications of methods for the standardization and use of ceric sulphate. *J. Am. Chem. Soc.* 55, p. 3260-3269, 1933.
- WILSON, A.F. The charnockitic granites and associated granites of central Australia. *Trans. Roy. Soc. S. Anstr.* 83, p. 37-76, 1960.
- WIMMENAUER, W. und HAHN-WEINHEIMER, P.: Geochemische und petrographische Kriterien für die Herkunft von Kersantiten und Minetten. *Neues Jb. f. Mineralogie* 7, p. 201-220, 1966.
- YAFFE, L. Solubility of uranyl nitrate in organic solvents. *Can. J. Res.* 27 B. 638, 1949 (C.A. 44, p. 1305, 1950)
- YERMOLAYEV, N.R., ZHIDIKOVA, A.P. and ZARINSKIY, V.A.: Transport of uranium in aqueous solutions in the form of complex silicate ions. *Geochemistry Intern.* 2, p. 629-641, 1965.

- YESKOVA, E.M., MINEYEV, D.A. and MINEYEVA, I.G.: Uranium and thorium in the alkaline rocks of the Urals. *Geochemistry*, p. 885-894, 1962.
- ZAIKOVSKIY, F.v. and IVANOVA, V.N.: Genaue Methode zur Synthese von Arsenazo III. *Zhur. Anal. Khim.* XVIII, P. 543, 1963 (russisch).
- ZEBROBSKI, E. and NEWTON, T.H.: Fluorescence analysis for uranium. *USAEC. MDDC-443*, 1946.
- ZHURAVLEV, R.S. and OSIPOV, D.K.: Uranium in the mafic rocks of the Patyn and Bol shaya Kul Taiga Massifs of Gornaya Shoriya. *Geochemistry Intern.* 2, p. 308-312, 1965.

Das Literaturverzeichnis ist leider nicht vollständig, da zahlreiche Artikel unter die amerikanischen Geheimhaltungsvorschriften fallen.

Tab. 16 (zu Abb. 16, Seite 108)

Lokalitäten, Alkali-, Kalzium- und Urangelhalte der unten-
genannten Proben.

<u>Paragneise</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
W 1	Paragneis relik.	Frohnbachtal	2,88	2,47	1,33	1,4
	grauwackenartig					
W 2		Lochmühle	3,42	1,93	1,38	3,4
W 3		Wildschap- bachtal	2,44	3,01	2,10	2,6
W 4		Gelbachtal	3,36	1,61	2,00	1,5
W 5		Vögelestein	2,04	2,28	0,82	1,8
W 6		Urenkopf	3,32	2,21	5,11	0,8
W 7		Stollen	3,16	2,86	5,00	1,2
W 8		Urenkopf	3,75	3,64	1,38	2,3
W 9		Urenkopf	2,94	3,56	1,45	1,5
U 20	Grauwaren- Paragneis	Frohnbachtal	3,50	2,53	1,33	0,6
U 21		Lochmühle b.	3,36	1,77	1,29	2,3
U 22		Oberwinden	3,40	1,80	1,25	2,3
U 23		St.Valentin	3,77	2,16	2,42	1,6
U 24		Frohnbachtal	4,10	2,05	1,51	1,0
U 25		..	3,33	2,19	1,14	1,2
U 26		..	3,28	2,22	1,17	0,8
U 27		..	<u>3,26</u>	<u>2,21</u>	<u>1,15</u>	<u>1,2</u>
Mittelwerte				2,38		1,6

<u>Orthogneise</u>						
W 43	Orthogneis	Muggenbrunn	3,83	3,22	2,50	1,0
W 44	Orthogneis- diatexit	..	3,80	3,38	2,20	1,3
U 16	granitoider Orthogneis	Stbr.Vogels- berg	3,68	3,03	2,10	0,8
U 17	..	..	3,91	2,79	2,26	1,1
U 19	Orthogneis	Todtnau- berg	3,67	3,35	2,30	0,7
F 5	..	Hügelels	2,90	3,73	1,22	1,6
F 10	..	Dürnhieb Schönlinder Steigholz	<u>3,07</u>	<u>4,78</u>	<u>0,40</u>	<u>1,6</u>
Mittelwerte				3,47		1,2

Tab. 16 Fortsetzung

<u>Paragneis-Metatexite</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
W 10	Metatexit	Gelbachtal	3,48	3,08	1,35	2,0
W 11	..	Frohnachtal	3,64	3,01	1,13	1,7
W 12	..	Zeigerhalde	2,95	3,29	1,32	2,6
W 13	..	Holzschlager- matte	3,79	3,07	1,97	1,4
W 14	..	Diesendobel	2,99	2,92	1,35	1,8
W 15	..	Hohe Brücke	3,85	2,25	2,87	1,7
W 16	..	Todtnauberg	3,93	2,26	3,14	0,7
W 17	.. leukokrat	Griesbach	4,86	1,25	1,53	1,3
W 18	.. melanokrat	Hilzingerhof	2,77	3,06	1,54	1,4
W 19		Oberwinden	2,34	3,67	0,69	1,9
W 20	..	Rappenriss	2,32	3,56	0,87	1,5
W 21	..	Hilzingerhof	2,17	3,10	0,81	1,5
W 22	..	Oberwinden	2,09	2,91	1,01	1,7
W 23	.. Restit	Hilzingerhof	1,78	3,82	0,88	1,4
W 24	.. mit Quarz- metatekten	Guckenbühl	2,62	1,96	0,97	1,4
W 25	.. quarzreich	Denishof	1,81	1,72	0,78	0,6
W 45	Mischgneis	Urenkopf	4,05	2,43	3,11	1,1
W 47	Biotit-Horn- blende-Gneis	Todtnauberg	2,99	1,81	3,25	1,8
U 1	Mischgneis	Schlehdorn- busch	4,06	2,94	3,02	0,5
U 2	pegmat. Mobilisat	..	4,90	1,30	2,97	0,3
U 13	Biotit-Horn- blende-Gneis	Todtnauberg	<u>2,86</u>	<u>1,77</u>	<u>3,34</u>	<u>1,4</u>
Mittelwerte				2,63		1,4

Tab. 16 Fortsetzung

<u>Paragneis-Diatexite</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
W 26	Paragneis	Holzplatz	3,54	2,01	2,99	0,9
W 27	..	Gütenbach	3,47	2,53	4,07	0,9
W 28	..	Bibliszmühle	4,13	2,45	1,56	1,4
W 29	..	..	4,06	2,46	1,57	1,6
W 30	..	Holzschläger- matte	4,13	2,39	2,76	0,9
W 31	..	..	4,00	2,52	2,68	0,7
W 32	..	Schauinsland b. Mittel- pfeiler	4,07	2,76	1,94	1,3
W 33	..	Scheiben- felsen	3,96	2,36	2,69	0,7
W 34	..	Bhf. Hirsch- sprung	4,88	1,62	3,06	0,8
W 35	..	Hitzingerhof	2,92	2,85	1,63	1,4
W 36	..	Diesendobel	3,35	3,93	1,56	1,7
W 46	Mischgneis- Diatexit	Urenkopf	4,37	2,23	2,94	0,6
W 48	Biotit-Horn- blende-Diatexit	Todtnauberg	3,43	1,50	6,20	1,0
U 4	Biotit-Plagioklas- Quarz-Diatexit	Schlehdorn- bruch	4,21	2,85	3,05	1,0
U 9	Diatexit nach Paragneis	Bibliszmühle	4,31	2,42	1,55	0,7
U 10	Diatexit nach Orthogneis	Todtnauberg	4,06	2,81	2,24	0,8
U 11	Diatexit nach Paragneis	Holzschläger- matte	4,27	2,33	2,48	0,6
U 12	Diorit nach Paragneis	Todtnauberg	3,35	2,47	5,81	1,6
U 18	Granitoides Re- likte aus Ortho- gneis	Einetwald b. Steinach	<u>8,53</u>	<u>2,30</u>	<u>2,51</u>	<u>0,9</u>
Mittelwerte				2,46		1,0

Tab. 17 Lokalitäten, Alkali-, Kalzium- und Urangelhalte
schwedischer Meta-Arenite und zugehöriger Anatexite

<u>Intermediäre Paragneise</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
M 39	Grauer Gneis	Küste 1 km s.Herr- hamra	2,10	3,34	5,44	0,9
M 104	Heller Leptit	Björkvik n.Ufer der Hafeneinfahrt	3,55	2,00	3,05	4,0
M 105	Dunkler Leptit	...	2,26	2,09	5,49	1,7
M 109	Feinkörniger Leptit	...	3,41	2,55	3,41	1,4
M 111	Massiger Grau- gneis	Insel n.Björkvik	3,50	2,55	2,53	1,9
M 113	Homogener Graugneis	Bucht n.Björkvik	2,51	2,57	4,08	1,4
dgl. mit <u>Kfs - Blasten</u>						
M 117	Gneis	Hafeneinfahrt Björkvik	2,74	2,97	3,66	0,8
M 118	Gneis, grani- tisiert	...	2,39	4,17	2,42	1,0
<u>Quarzite</u>						
M 21	Quarzit	Hornsudde, 9 km sö. Västervik	0,08	0,52	0,11	0,3
M 52	Meta-Arenit	Westufer Insel Grönö	0,05	1,49	0,03	1,2
M 29	Quarzit	Schäre n.Borgö b. Wästervik	2,53	4,93	0,82	1,6
M 70	Feinkörnige qz.Grauwacke	Hornsskär, 0,8 km sw. Hornsudde	0,25	2,08	0,43	0,4
M 71	Hydrothermal mob.Quarzit	...	--	0,60	0,05	0,2
M 72	Dunkelgrauer Quarzit	Bondeblekskär n. Händelöp	0,18	1,33	0,29	0,7
M 74	Grauer fein- körniger Quarzit	...	0,06	0,97	0,09	0,8
M 89	Meta-Arenit	Tallholmen n.Ufer	0,98	3,71	0,18	0,8

Tab. 17 Fortsetzung

<u>Leptite</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
M 33	Feinkörniger grauer Gneis	Lundhager, 4 km nö. Svärta, b. Nyköping	0,61	7,63	0,29	2,1
M 54	Grauer meta-arenit. Altbestand	Mitte der Insel Krokö	2,88	7,12	0,49	1,1
<u>Biotitreicher Gneis</u>						
M 90	Meta-Argillit	Tallholmen	1,19	6,11	0,39	1,7
M 93	Dunkler Meta-Arenit	sw.Ufer der Insel Skjortö/Västrum	0,31	5,46	0,16	1,5
<u>Restit</u>						
M 86	Dunkle Scholle, Granit (Restit)	Långskär sö. von Västervik	0,65	8,28	0,85	37,0
<u>Basaltgang</u>						
M 94	Junger Basaltgang	Flatvarp nö. Loftahammer	3,38	0,78	7,96	0,4
<u>Kfs-Blastit</u>						
M 95	Kfs-Blastit	...	2,39	10,00	1,08	0,5
M 96	...	Str.Flatvarp/St. Askö 1 km w. Flatvarp	1,66	10,71	0,33	0,3
<u>Metatexite</u>						
M 38	Pegmat.Mobilisat	Küste 1 km s.von Herrhamra	2,11	4,23	1,99	0,2
M 40	Aplitoid.Mobilis.	...	2,64	5,68	0,87	0,2
M 42	Metatexit	Konabben 2 km ö. Herrhamra	2,86	3,09	1,66	0,6
M 45	Pegmat.Leukotekt in Metatexit	Miösund 1,5 km ö. Herrhamra	2,46	5,82	0,75	0,3
M 56	Pegmatoid intru- diert Flecken- migmatit	Mitte Insel Krokö	4,80	2,45	1,15	1,0

Tab. 17 Fortsetzung

<u>Diatexite</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
M 46	Heller Diatexit	Miösund 1,5 km ö. Herrhamra	2,40	5,89	1,00	0,4
M 48	Diatexit	1 km sö. Herr- hamra	2,23	6,53	0,44	0,5
M 103	intermediärer Diatexit	Björkvik Brygga	6,34	3,19	2,82	2,2
<u>Trondhjemit</u>						
M 216	Trondhjemit	Str.Kalanti- Uusikaupunki 1 km w.Kalanti	5,14	2,10	1,86	1,0
M 218	...	Lyökki	5,18	1,75	2,46	0,3

Tab. 18. (zu Abb. 18, Seite 114)

Lokalitäten, Alkali-, Kalzium- und Uranwerte von Amphiboliten, Biotit-Hornblende-Gneisen, quarzdioritischen Mobilisaten, Quarzdioriten, Restiten und Lamprophyren.

<u>Amphibolite</u>		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
B 37	Wehratalstraße	3,88	1,90	6,57	3,3
B 51	...	4,30	1,38	6,06	1,8
B 52	...	3,92	1,85	6,77	2,5
B 71	Burstel	4,36	2,51	6,85	1,2
B 72	...	3,88	1,67	7,89	1,6
B 73	...	4,53	2,02	7,08	1,0
B 106	...	4,48	2,11	6,52	0,5
B 108	...	4,03	2,05	7,77	0,4
B 110	...	4,00	2,12	5,93	0,4
B 115	...	4,19	2,20	7,98	3,3
G 221	Zindelstein b. Donaeschingen	3,55	1,43	8,43	1,6

Biotit-Hornblende-Gneise

B 19	Todtnauberg	2,67	1,94	5,32	1,4
B 86	...	2,35	3,31	3,09	1,4
B 88	...	2,48	1,99	4,37	1,3
B 171	Hirschbachtal	3,35	2,58	4,67	0,5
B 172	...	3,43	2,52	4,66	3,8
B 173	...	3,31	2,46	4,59	0,7
B 174	...	3,68	2,55	3,70	1,8
B 175	...	3,36	3,10	3,98	1,0
B 176	...	3,53	2,95	3,84	1,0
B 179	...	3,25	1,92	6,37	1,4

Dioritische Mobilisate

B 121	Todtnauberg	3,42	2,66	5,35	1,6
B 122	...	3,61	1,93	5,07	0,5
B 124	...	3,33	2,24	5,93	1,3

Tab. 18 Fortsetzung

Dioritische Mobilisate		Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
B 128	Hirschbachtal	3,21	1,59	5,18	3,6
B 129	...	3,25	1,71	5,11	0,6
B 130	...	3,33	2,04	5,05	3,3
B 131	...	3,02	1,57	4,80	0,7
B 132	...	3,13	1,47	4,81	0,7
B 133	...	3,57	2,43	4,60	0,9
B 134	...	3,36	1,70	5,07	0,5

Biotit-Hornblende-Quarzdiorit

B 61	Elbenschwand	3,69	2,69	4,06	5,9
B 62	...	3,47	2,93	4,10	4,0
B 64	...	3,53	2,72	4,20	2,6
B 135	...	2,85	3,36	4,37	2,6
B 136	...	2,76	4,08	4,33	3,6
B 137	...	2,82	3,46	4,35	5,0
B 142	...	3,12	4,88	3,42	6,7
B 144	...	3,06	4,98	3,21	5,0
B 145	...	3,12	4,76	3,76	6,0
B 146	...	3,61	2,89	4,48	2,2

Quarzdiorit

B 28	Angenbachtal	2,55	4,69	5,54	6,5
B 29	...	2,68	5,23	3,47	6,8
B 151	...	2,79	4,39	3,81	6,0
B 152	...	2,82	4,70	2,69	6,3
B 153	...	2,67	5,06	3,75	6,5
B 154	...	2,75	4,95	4,26	4,6
B 155	...	2,87	4,73	3,51	5,7
B 164	...	2,81	3,58	4,50	6,8
B 168	...	2,52	4,76	4,56	4,8
B 169	...	2,72	4,64	4,50	3,6

Tab. 18 Fortsetzung

Hornblendereiche Restbestände, Restite

			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
B 74	Burstel		3,32	1,72	8,90	2,9
B 77	...		3,01	1,60	9,18	5,3
B 80	...		3,56	1,89	8,44	3,5
B 97	...		2,08	1,95	10,55	7,4
B 98	...		1,66	1,97	11,01	6,5
B 100	...		2,91	1,47	9,07	1,4
B 101	...		1,86	1,86	6,07	4,3
B 102	...		2,99	1,47	10,16	3,7
B 104	...		1,45	1,79	9,75	4,1
B 114	...		3,22	1,84	4,25	4,1
G 100	Biotit-Restit	Muggenbrunn	2,84	5,71	2,43	2,9
G 102	...	...	3,07	4,77	2,61	1,5
G 129	...	Hofsgrund	3,22	5,12	3,05	1,0
G 138	...	...	2,66	5,59	2,74	1,8

Lamprophyre

G 234	Burstel		2,62	4,22	3,31	8,0
G 235	Klausenwald		2,17	4,46	4,18	7,4
G 236	Elbenschwand		1,54	5,75	4,49	13,5
G 237	...		2,14	5,88	3,19	7,9
G 238	Stausee		2,29	4,53	3,21	7,3
	Witznau					
G 239	Elbenschwand		1,82	4,33	6,08	9,0

Tab. 19 (zu Abb. 19, Seite 118)

Lokalitäten, Alkali-, Kalzium- und Urangehalte der Proben.

<u>Devonschiefer</u>				Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
D 1	Plg.Schiefer	Str. Geschwend		3,21	2,90	1,54	2,6
D 4	Plg.Qz.Schiefer	...		2,94	1,86	2,57	1,4
D 10	Plg. Gneis	...		3,06	3,13	1,63	5,3
D 12	Relikt.Schiefer	...		3,77	1,54	1,50	1,8
S 63	...	Geschwender Halde		1,45	3,89	1,85	1,8
S 67	...	Kastelbach/ Schlechttau		2,29	2,31	2,17	2,4
S 75	...	Geschwend		3,06	3,25	1,95	5,1

Kfs schwach blastische Schiefer

D 6	Plg.Schiefer	Geschwend		2,89	4,60	1,54	8,1
	m. wenig Kfs.						
	Blasten						
D 7	...	...		3,50	4,66	0,99	5,9
D 8	...	...		3,51	4,37	1,41	4,7
D 9	...	...		3,50	4,74	0,84	7,1
D 11	...	...		3,19	4,23	1,23	8,1
S 68	...	...		3,89	4,69	1,60	3,6
S 70	...	...		3,93	4,86	1,47	4,6
S 71	...	...		4,01	4,52	2,15	5,5
S 72	...	...		3,38	4,82	2,07	10,8
S 73	...	...		3,94	4,09	2,50	3,4

Kfs stark blastische Schiefer

D 2	Plg.Schiefer	Geschwend		3,01	5,38	1,65	4,3
	reich an Kfs.						
	Blasten						
D 3	...	...		2,97	6,47	1,56	11,0
D 5	Kfs. Blastit	...		3,51	5,50	1,35	5,6
S 74	Plg.Schiefer	...		2,87	5,83	2,59	5,9
	reich an Kfs.						
	Blasten						

Tab. 19 Fortsetzung

<u>Randgranit</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
S 64	Randgranit	Holzinshaus	3,59	4,51	1,40	1,5
S 65	...	Prägbachbrücke	3,81	4,87	1,96	5,7
S 69	...	Geschwend	5,65	4,92	0,84	2,4

Tab. 20 (zu Abb. 20, Seite 120)

Lokalitäten, Kalzium-, Alkali- und Uranwerte svekofennischer Granite und ihrer zugehörigen Differentiationsprodukte

<u>Granite</u>				Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
M 15	Loftahammer-Granit	Gamleby/Loftahammer Str. Fähre b.Bjursund		2,94	5,30	1,02	5,7
M 16	Västervik-Granit	Västervik/Verkeback Str. Kurve s.Hörtin-gerum		3,02	5,34	2,73	2,2
M 18	...	...		3,12	5,73	0,86	1,8
M 19	...	...		3,60	4,59	3,35	3,6
M 20	...	...		3,73	4,93	1,48	2,3
M 30	... schlierig	Schäre n.Borgö b.Västervik		2,12	4,03	1,83	2,0
M 67	Mikroklin-Granit	Västervik/Handelöp Str.1,5 km s.Horn		2,84	4,95	2,62	0,7
M 69	Heller, mittel-1 km n. körniger Granit	Handelöp		2,26	5,80	1,25	0,9

M 151	Dunkle, fein-körnige Schliere	Stbr.Hangö Hafen		1,74	5,71	1,43	4,6
M 153	Normaltyp	...		2,48	5,71	1,33	6,9
M 155	Rot, feinkörnig	...		2,57	6,15	1,13	5,3
M 157	pegm. grobkörnig	...		3,60	3,40	2,33	8,6
M 158	pegm. Gangtyp	...		2,58	6,00	1,26	6,9
M 176	diffus granitoid, diktyonitisch. Adern	Radhustorget Kirche, Hangö		2,51	5,19	2,41	2,0

M 209	Rapakivi	Uhlu b.Vehmaa		2,58	5,89	0,90	7,6
M 211	...	Vehmaa/Lokalah-ti Str. Puotila		2,81	5,30	1,45	4,1
M 212	porphyr. Rapakivi	Muntila		3,06	5,27	1,03	5,6

Tab. 21 (zu Abb. 21, Seite 122)

Lokalitäten, Alkali-, Kalzium- und Urangehalte der Proben

<u>Normalgranit mit Kfs.-Blasen</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
F 1	porphyr. Rand- granit	Gipfelplatte	3,03	5,13	0,75	1,7
F 2	...	Stbr.sö.Schrei- nerwiese	2,94	5,33	0,57	1,8
F 3	...	Burgsteinfelsen	2,99	5,22	0,63	1,4
F 15	mittelkörniger Musk.-Cor.- Granit	Str.Kreuzung Unterweissen- bach	3,04	4,93	0,70	2,3
F 16	mittelkörniger Musk.-Granit	Stbr.Schwarzen- hammer	3,42	4,91	1,02	2,2
F 24	grauer Rand- granit	Stbr.Schauer- berg	2,47	5,40	0,68	2,7
F 25	gelber Rand- granit	...	2,55	5,40	0,67	5,0
F 35	Randgranit	Haberstein, Gipfel	4,33	4,80	0,20	1,2

Grobkörniger Granit

F 4	Kerngranit	Hügelfels s. Durrenhieb	2,78	5,30	0,75	4,1
F 6	...	Stbr.nw.Ochsen- kopf	2,88	5,30	0,75	13,3
F 11	grobkörniger Granit	Schlossberg b. Schönlind	3,49	5,27	1,50	4,0
F 13	...	Stbr.sw.Grafen- burg b.Höchstädt	3,23	4,22	1,75	3,6
F 17	...	Stbr.Neudesberg	2,73	5,38	0,61	2,8
F 18	...	Stbr.am Hau- Knock	2,99	4,95	0,52	15,0
F 19	Grenze Rand/ Kern	Str.Kehre b. P.740 nö.Fichtel- berg	2,97	5,45	0,80	3,5
F 21	Kerngranit	Felsen Farren- leite nö.Karches	2,58	4,69	0,35	6,2
F 22	...	dgl.100 m weiter östlich	2,79	5,05	0,32	6,3
F 23	...	Verl.Stbr.unter- halb Luisen- burg	2,62	5,10	1,45	2,5

Tab. 21 Fortsetzung

<u>Aplitgranit (feinkörnig)</u>			Na ₂ O	K ₂ O	CaO	U
F 8	feinkörn.Granit	Ochsenkopf 200 m sw.Asenturm	2,85	5,18	0,84	2,7
F 9	...	1 km sw.Ochsen- kopf	2,77	5,42	0,95	3,6
F 14	Aplitgranit	Stbr.sw.Grafen- burg b.Höchstädt	3,34	4,81	1,38	3,0

Zinngranit und Differentiate

F 26	Zinngranit, frisch	Stbr.Fuchsbau	3,70	4,50	0,30	18,0
F 27	Zinngranit, brauner Typ	...	3,14	4,70	0,33	14,0
F 28	Zinngranit, Kluft m.Turma- lin	...	3,50	4,60	0,26	5,5
F 29	dgl.zersetzt auf O-W Kluft	...	2,18	4,80	0,12	11,0
F 30	Pegmatit	...	3,02	4,80	0,35	5,5
F 31	feinkörniger Aplit neben F 30	...	4,08	4,40	0,24	8,1
F 32	2 cm Hydrother- mal-Gang auf N-S Kluft	...	0,05	0,40	0,04	35,0
F 33	grobkörn.Musko- wit-Granit	Verl.Zinnberg- werk, Halde am Fuchsbau	3,86	3,90	0,42	9,5
F 34	feinkörn.Granit	...	3,59	4,50	0,36	2,0

Tab. 22 (zu Abb. 2, I, II, III, IV, V, VI, Seite 33, 34)
 Vergleich der Meßwerte bei der Anwendung des Eichzugabe-
 verfahrens bei der Extraktion unterschiedlicher Mengen
 von Uran mittels verschiedener Extraktionsflüssigkeiten

I. Athylazetat, II. MIBK, III. Kerosin + TOPO, IV. MIBK +
 TBP, V. Athylmethyleketon, VI. MIBK + TOPO

Δ = Eichlösung, O = Gesteins- + Eichlösung

Uran g	I		II		III		IV		V		VI	
	Δ	O	Δ	O	Δ	O	Δ	O	Δ	O	Δ	O
0,00	15	56	12	54	15	35	15	35	13	34	13	78
0,02	31	72	40	83	41	56	44	67	34	51	46	103
0,04	47	89	67	113	58	75	73	98	55	65	73	138
0,06	64	105	95	143	85	97	102	129	75	80	114	175
0,08	78	122	125	170	105	119	130	158	97	94	146	210

Tab. 23 (zu Abb. 3, Seite 36)

Abhängigkeit der Meßwerte von der Konzentration der Salpetersäure

Extraktion mit	I Äthylazetat	II MIBK
%	Meßwerte.	
HNO ₃	I	II
1	77	103
2	78	105
3	78	-
4	77	105
5	76	104
6	68	104
8	45	104
10	35	102
15	26	90
20	21	55
25	20	50

Tab. 24 (zu Abb. 4, Seite 37)

Abhängigkeit der Meßwerte von der Konzentration des
zum Aussalzen benutzten Aluminiumnitrats, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

I : Konzentration des Aluminiumnitrats in Gramm

Extrahiert mit II Äthylazetat (Δ)
 III MIBK (O)

Meßwerte

I ---	II ---	III ---
0	3	7
1	4	14
2	6	16
3	12	24
4	36	56
5	--	66
6	51	81
8	58	88
10	59	89
12	58	88

Tab. 25 (zu Abb. 5, Seite 38)

Abhängigkeit der Meßwerte von der Schüttelzeit (Minuten)

Schüttelzeit	Meßwert
1	
2	56
1	78
2	80
3	79
4	80
5	80
6	80
7	78
8	80

Tab. 26 (zu Abb. 7, Seite 43)

Abhängigkeit der Meßwerte von der Menge (in Milligramm)
des Schmelzflusses NaF/LiF

I : mg Schmelzfluß II : Meßwert

Tab. 27 (zu Abb. 8, Seite 44)

Verhältnis von Schmelzflußmenge I (wie oben) zu der
Menge des Verdampfungsverlustes in Milligramm III

I	II	III
---	---	---
50	21	6,0
100	27	6,5
200	34	7,2
300	38	5,0
400	39	4,1
500	38	4,2
600	39	3,8
700	39	3,7
800	38	2,1

Tab. 28 (zu Abb. 9, Seite 45)

Verhältnis von Schmelzdauer in Sekunden I, zu der relativen Standardabweichung in Prozent II (s_r).

I	II
-----	-----
30	11,1
40	10,5
50	8,7
60	4,7
70	5,2
80	5,4
180	11,3
250	15,0

Tab. 29 (zu Abb. 10, Seite 48)

Abhängigkeit der Meßwerte (II) von der Anwärm/Anlaufzeit (in Minuten) des Fluorimeters (I)

I	II
0	52
0,25	55
0,33	56
0,5	58
0,75	60
1	62
1,5	70
2	75
10	73
15	72
20	70
30	70
180	70

Tab. 30 (zu Abb. 11, Seite 53)

Vergleich der Meßwerte zweier Eichlösungen, auf verschiedene Weise hergestellt.

- I : Uranylnitrat in μg pro Tablette
 II : (O) Uranylnitratlösung aus Uranylazetat (Merck p.a.)
 III : (Δ) Natriumuranat aus Uranylazetat

I	II	III
-----	-----	-----
0,00	8	8
0,1		23
0,15	30	
0,2		37
0,25	46	
0,3		52
0,35	60	
0,4		68
0,45	77	
0,5		83

Tab. 31 (zu Abb. 14 a,b, Seite 56)

Arbeitsbereich des Fluorimeters

a) Lineare Darstellung

b) Doppelt logarithmische Darstellung

I : Dotierung pro Tiegel in μg UranII : Skalenteile (Meßwerte) auf $S = 8$ und $K = 1$ umgerechnet

Abhängigkeit der Meßwerte von dem Urangehalt der Schmelzflüsse

I	II	I	II
0,001	5	0,5	350
0,002	6	0,6	420
0,003	6	0,7	490
0,004	7	0,8	550
0,005	7	0,9	610
0,006	8	1,0	670
0,007	8		
0,008	8		
0,009	9		
0,010	11	5,0	1700
0,020	21	10,0	3400
0,030	29	20,0	6800
0,040	37	30,0	10200
0,050	45	40,0	13600
0,060	53	50,0	17000
0,070	61	102	27200
0,080	71	204	30600
0,090	78	306	37400
0,100	86	408	37400
0,2	160	510	37400
0,3	220	1000	6800
0,4	290	2550	6800

Tab. 32 (zu Abb. 15, Seite 57)

Vergleich der Urangehalte von 100 Proben des Malsburger Granits, Südschwarzwald

I. U_r = radiometrisch bestimmt (Gamma-spektrometrie)

II. U_f = fluorimetrisch bestimmt

Lokalitäten: MEHNERT und WILLGALLIS, Seiten 124-126,
in: Die Alkaliverteilung im Malsburger Granit, Süd-
schwarzwald. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, 5,
p. 117-139, 1961

MG	U_r	U_f	MG	U_r	U_f	MG	U_r	U_f
2	4,0	4,3	61b	4,8	4,5	168	1,9	2,9
5	1,8	2,5	64	5,8	7,0	169	4,2	2,9
6	5,4	5,4	65	5,0	4,7	170	1,0	1,2
7	4,5	4,0	66	5,3	3,6	171	3,5	2,1
9	1,3	2,0	67	2,7	3,4	172	3,6	2,8
11	5,7	4,5	69	3,7	3,4	173	4,5	2,9
12	2,9	4,2	70	4,8	2,8	174	3,4	3,9
13	4,4	2,2	71	4,1	5,1	174b	2,8	4,1
16	3,4	3,0	92	4,5	5,2	175	2,5	4,4
17	3,8	5,1	101	4,1	4,8	176	1,9	2,5
20a	5,3	3,4	103	4,4	4,5	177	0,1	1,5
20e	6,0	6,0	104	3,5	1,9	178	0,3	1,5
21	3,8	5,3	107	2,2	2,5	180	4,2	2,7
22	1,4	2,1	110	4,1	2,6	181	3,2	2,5
24	5,4	4,6	111	3,6	2,1	184	2,8	2,8
25	3,2	4,1	115a	3,9	2,7	187	3,4	4,2
26	1,6	1,6	117b	2,6	3,0	190	2,2	2,3
27	6,4	6,0	119	7,7	6,9	191	2,3	2,5
29	2,9	3,4	121	1,9	3,1	194	4,2	2,4
35	5,8	4,4	122	4,5	2,9	197	2,8	3,6
36	6,5	4,9	123	2,9	4,3	201	3,0	3,5
37	4,4	2,9	124	1,1	2,1	204	3,0	2,7
40b	2,8	3,5	125	3,1	3,6	206	2,6	2,1
45	4,5	4,8	126	3,2	3,9	207	2,3	2,3
46	4,8	3,7	132	3,7	3,0	208	2,2	3,9
47	3,1	2,7	135	3,6	2,4	209	2,7	2,2
50	1,9	3,0	137	3,0	2,1	210	2,8	3,0
52	3,5	3,0	139	2,8	1,7	212	2,4	2,4
54	5,0	4,8	141	3,5	2,8	213	3,2	2,1
55	4,1	4,5	142	2,4	2,4			
56	7,6	5,3	146	2,4	2,0	E 1	8,1	7,5
57	4,5	2,6	147	1,8	2,4	E 2	17,4	19,0
58	5,3	3,3	149	2,0	2,4	E 3	37,8	36,0
60	5,7	5,3	150	2,8	2,3	E 4	80,7	84,0
61a	4,9	4,8	151	0,3	2,2	E 5	189	190
			159	4,1	5,5	E 6	415	440

9. Ortsverzeichnis

Addis, N.Carolina	85	Egersund	89
Akkhem, Tuwa	65	Elbema, Hoggar	65
Aktowrak, Tuwa	65	Elzevier batholith	64, 81
Alabash	82	Enchanted rock	65, 83
Altai	81, 91	Faraday pluton	101
Appalachen	99	Fichtelgebirge	121..
Athabaska	101	Gornya Shorya	74, 87
Bancroft region	101	Great Bear Lake	3
Bearpaw Mountain	68	Great Lake, Tasmania	73
Beaverlodge	100	Grenville province	100
Bota Borum	73	Gunnar mine	101
Boulder Creek	66	Haliburton -	
Bourlamaque batholith	81	Bancroft area	100
Buck pluton, Nevada	65	Hangö granit	119..
Cardiff pluton	101	Highwood mountain	68
Cathedral peak	66	Idaho batholith	66
Charlebois, Canada	79	Illimausaq	71
Cheddar batholith	81, 101	Japan, basalts	72
Chernovinsk Altai	91	Jos plateau	75
Chibina	70	Julianshaab	71
Chinkegat Tuwa	65	junge Granite,	
Chu Illi pluton	74	N.Australien	75
Colorado Front Range	75, 86	Katanga	4
Columbia river basalt	72	Kaib massif	82
Connecticut river	99	Kereg Tasch, Tienshan	82
Convay granite		Khasaknstan	66, 74, 82
N.H.	70, 75	Khibina	70
Cretes (Vosges)	87	Khowaksin, Tuwa	65
Dnjepr region	69	Kimberley	73
Donegal granit	99	Kondoma massif	87
Dörrflinger granit	58	Ksylv Ompal massif	68
Dschety Ogun pluton	81	Kul Taiga	75
Duluth lopolith	72	Kunduz massif	73

Kuznetz Bassin	77, 93	Rum jungle granite	
Kyzeltan Massif	66, 87	Australia	103
Lac Blanc, Vosges	89	Sagan pluton	71
Lake Athabaska	101	San Francisco Range	76
Langøy, Norwegen	102, 103	San Juan mountains	69, 77
Lassen National Park	69, 76	San Marcos, California	72
Loredo mine	101	Sary Bulak Taiga	82
Lowozero	70, 71	Schottland	99
Madagaskar	79	Schwarzwald	105..
Malsburg Granit	82, 83	Shap granite	22, 86
Maryville stock	66	South California batholith	64, 72, 76, 85
Matcha massif	74	Sunmøre, Norwegen	72
Mittelbachgraben	73	Susamyr batholith	68, 86
Modoc, California	76	Svekofenniden	111..
Montana	68	Taiga	74, 75, 82
Monte Cappone, Elba	89	Tannu Ola, Tuwa	65
Mount Whitney	66	Tartarien	96
Mortagne (Vendee)	90	Tensei mine, Japan	89
Münchberg	72	Terskej Ala Tau	82
New Hampshire	63, 66, 69, 70	Texas	87
New South Wales	75	Tienshan	67, 68, 74, 82
Nord Karelien	79	Turgusan Altai	91
Nord Kirgisien	69	Turpi pluton	74
Oslo province, basalt	72	Tuwa	65
Palisades Sill	72	Västervik granit	119..
Pattyn Taiga	75	Vermont	76
Pikes peak, Colorado	66, 76	Virginia	67
Pinhel, Portugal	101	Waterhouse Komplex	104
Randgranit, Schwarzwald	116..	White Mountain, N.H.	66, 70, 99
Rapakivi	119	Yosemite	66
Red Hill Dyke, Tasmania	73	Yustid, Tuwa	65
Riebeckit Granit, Nigeria	75		
Roberts mine Südafrika	73		
Rostrenon, Bretagne	65		
Round Lake batholith	81		

10. Autorenverzeichnis

Abbey	14, 129	Butler	67, 133
Abramovitch	65, 129	Cassidy	12, 133
Adams et al	13, 32, 39, 69, 70 76, 78, 95, 97, 98, 99, 123, 129	Castaing	19, 133
Agarwal	15, 129	Centanni	32, 36, 40, 52, 133
Ahrens	89, 130	Cheng	12, 13, 133
Ahrland	15, 130	Chinner	102, 133
Alberti	23, 130	Chumashenko	30, 133
Anderson	23, 130	Clarke	5, 95, 134
Arden	30, 130	Clinch	12, 134
Athavale	36, 39, 130	Coleman	12, 134
Athrashenok	50, 51, 130	Collat	26, 134
Baillet	87, 131	Cooke	9, 10, 134
Banks	30, 131	Coulomb	64, 65, 90, 134
Baranov	66, 85, 87, 93, 95, 97 131	Currah	12, 134
Barthel	55, 83, 105, 113, 131	Cuttitta	32, 88, 134
Beer	75, 131	Damon	20, 134
Bennet	29, 131	Davis	64, 78, 85, 134, 135
Bergman	46,	Dhara Khopkar	32, 135
Billings	63, 75, 132	Dizdar	13, 135
Birch	63, 132	Dimitrev	82, 135
Birks	19, 20, 132	Dryssen	15, 135
Blake	32, 132	Duval	8, 135
Blanquet	13, 132	Dybek	135
Boase	39, 132	Eberle	51, 135
Boirie	12, 33, 132	Eckardt	18, 135
Booman	10, 132	Ehrlich	33, 53, 136
Bondam	71, 132	Elinson	8, 136
Boswell	31, 132	Erlenmeyer	47, 136
Bowie	85, 133	Eskola	94, 136
Bradley	32, 133	Eugster	100, 102, 136
Bukholowa	46, 133	Evans	63, 78, 136
Burstall	30, 133	Everhardt	76, 136
Büsch	105, 107, 113, 115, 133	Fields	21, 136
		Fillipov	69, 136

Fieletova	50, 136	Hewitt	101, 141
Fischer	30, 136	Higazy	99, 141
Flagg	12, 137	Hoenes	105, 142
Flatt	10, 137	Holcomb	14, 142
Flikkema	19, 137	Holmes	99, 142
Florence	13, 137	Hoops	29, 142
Foreman	13, 137	Horton	13, 32, 142
Francois	13, 51, 137	Hunt	30, 142
Fred	18, 137	Hurley	89, 143
Fritz	13, 137	Husmann	143
Getoff	28, 137	Ingham	81, 82, 143
Gindy	76, 138	Jacobs	50, 143
Goldschmidt	95, 138	Jangg	17, 143
Gopalan	57, 138	Kaiser	24, 143
Goran	9, 138	Keevil	80, 144
Gottfried	67, 138	Kern	16, 144
Gottschalk	24, 138	Kharitonova	96, 144
Grimaldi	32, 138	Kienberger	21, 31, 144
Gross	22, 81, 138	Kies	18, 144
Guest	32, 138	Kikuchi	9, 144
Habashi	12, 17, 138, 139	Kimbal	12, 144
Hahofer	1 7, 139	Kinderman	50, 144
Hamilton	22, 139	Kinnunen	11, 144
Hamlin	30, 139	Koch	24, 145
Härme	119, 139	Kolthoff	9, 17, 52, 145
Hayase	22, 139	Komlev	79, 145
Hayes	12, 30, 139	Konstantinova	23, 145
Heal	9, 16, 139, 140	Korkisch	30, 32, 36, 145, 146
Hecht	17, 30, 32, 36, 140	Kretz	100, 146
Hee	87, 140	Krylow	67, 81, 82, 91, 146, 147
Heide	97, 140	Lambert	104, 147
Heier	72, 73, 75, 102, 103, 140, 141	Lang	101, 147
Heinrich	78, 141	Langmuyr	28, 29, 147
Henning	22, 141	Larsen	64, 68, 69, 77, 85, 86, 91, 147, 148
Hernegger	27, 141	Lebedev	74, 148
Hertel	17, 141	Leible	82, 148

Legge	16, 148	Pietsch	9, 50, 154
Leonova	68, 73, 74, 86, 88, 90	Pish	19, 154
	148, 149	Phair	75, 154
Lin	71, 149	Pliler	98, 154, 155
Lobato	101, 149	Poole	87, 155
Lyons	69, 86, 149	Powers	76, 155
Mackay	26, 150	Price	23, 39, 41, 50, 51, 155
McIntire	98, 150	Raen	30, 155
Maeck	13, 33, 150	Rafalskii	84, 97, 155
Mahlmann	25, 150	Ragland	83, 155
Marcus	12, 150	Rao	10, 155, 156
Marmo	119, 150	Ray	9, 156
Mashall	17, 151	Rein	105, 109, 156
Mawdsley	79, 151	Rice	13, 156
Mehnert	6, 105, 106, 109, 123	Ritchie	30, 156
	126, 151	Rodden	9, 157
M and Willgallis	106, 107,	Rogers	66, 70, 157
	109, 151, 152	Rosenheim	12, 157
Millar	97, 152	Rosholt	21, 57, 157
Moak	19, 152	Roubault	79, 90, 157, 158
Mohai	32, 152	Rulfs	8, 158
Moorhouse	88, 152	Rybach	87, 158
Morrison	20, 152	Sabol	21, 158
Mumbrauer	99, 152	Sandell	158
Muntz	12, 152	Saprikina	70, 159
Naumow	28, 84, 97, 152	Satterly	100, 159
Neuhaus	55, 153	Savvin	14, 159
Nicholls	22, 27, 49, 153	Schneider	50, 159
Nietzel	32, 153	Schoeller	9, 159
Nockolds	64, 99, 126, 153	Schönfeld	39, 50, 159
Northup	27, 39, 41, 47, 52, 153	Schulze	159
Osipov	77, 87, 93, 153	Schurmann	76, 159
Page	78, 154	Scribner	18, 159
Paige	32, 154	Senftle	63, 159
Pfeffer	39, 40, 154	Shand	66,
Pfeifer	17, 40, 154	Shapiro	28, 160
Piciotto	22, 89, 154		

Shaw	99, 123, 126, 160	Whitfield	65, 164
Shcherbina	97, 160	Willard	10, 164
Sheldon	97, 160	Wimmenauer	116, 164
Shevenko	32, 160	Yaffe	31, 164
Shibata	12, 13, 160	Yermolaev	97, 164
Shults	11, 160	Yoder	102, 164
Sill	10, 160	Zaikowski	14, 165
Simonen	95, 160	Zebrowski	50, 165
Singer	39, 160, 161	Zhuravlev	74, 165
Slack	80, 161		
Slattery	39, 41, 55, 161		
Smales	12, 161		
Spears	86, 161		
Starik	39, 50, 51, 161		
Tauson	68, 90, 161, 162		
Thoma	46, 162		
Tomic	30, 162		
Tremblay	100, 162		
Trofimova	14, 162		
Turner	94, 162		
Turovskii	69, 163		
Ukai	29, 88, 163		
Umezaki	13, 163		
Urry	21, 163		
Vdovenko	31, 163		
Vinogradov	76, 163		
Voss	10, 163		
Vozella	32, 35, 163		
Wahlberg	10, 163		
Weisz	26, 163		
Wendlandt	8, 164		
Westphal	23, 164		
Wiberly	12, 164		
Wilson	104, 164		
White	32, 164		

9. Lebenslauf

Am 20. Mai 1922 wurde ich in Wechterswinkel geboren, Sohn des b. ao. Professors für allgemeine Sprachwissenschaft an der Universität Berlin, Ernst Lewy und seiner Ehefrau Hedwig, geborene Ludwig.

Den Ereignissen der Zeit zufolge besuchte ich Gymnasien - ähnliche Schulen in Münnerstadt (1932-33), San Sebastian (1933-34), Versoix (1935-36), Köpenick (1937), Christian Brothers, Galway (1938) und Mountjoy School, Dublin (1939-40). Von 1941 bis 1946 besuchte ich die University of Dublin, Trinity College, Dublin mit einigen Unterbrechungen als Lehrer und bestand 1946 die B.Sc. Prüfung in den Fächern Geologie, Chemie, Physik, Mathematik, Englisch, Französisch und Deutsch.

Nach zweijähriger Tätigkeit als analytischer Chemiker am Staatslaboratorium in Dublin, ging ich ein Semester zu Prof. J. Jacob nach Zürich und arbeitete dann ein Jahr als Chemiker bei Petrochemicals Ltd. in Manchester. Darauf folgten zwei Jahre an den geologischen und anorganischen Instituten der Universität Leeds, wo ich von O. v. Knorring die Grundlagen der Geochemie erlernte.

Im September 1951 verheiratete ich mich mit der Kinderärztin Peggy Moore und änderte meinen Nachnamen von Lewy zu Moore-Lewy. 1952 gingen wir nach Jamaica, wo ich bis 1955 an einem Gymnasium Chemielehrer war und als Chemiker bei dem Geological Survey gleichzeitig arbeitete. 1955 wurde unser erster Sohn Karl Cedric in Jamaica geboren. 1956 - 57 richtete ich ein geochemisches Laboratorium am geologischen Institut des University College, Dublin ein und nahm im Herbst dieses Jahres eine Mathematik-lehrerstelle in Nigeria an. Eineinhalb Jahre später wurde ich lecturer für Science am Yaba College of Technology in Lagos, wo ich bis 1963 blieb. 1961 wurde unser zweiter Sohn Francis Oisin in Ibadan geboren.

Im Sommer 1963 kam ich an die Freie Universität, Berlin, um dort in Mineralogie zu promovieren.

